

Dr inż. Lucyna Samek

Załącznik 3

Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej

Akademia Górniczo-Hutnicza

Al. Mickiewicza 30, 30-059 Kraków

**Autoreferat - wersja polska**

## Autoreferat

### 1. Imię i Nazwisko:

Lucyna Samek

### 2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe/artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej:

#### Wykształcenie

1. 1977+1981: Liceum Ogólnokształcące im. Tadeusza Kościuszki w Myślenicach, profil matematyczno-fizyczny.
2. 1981+1986: studia dzienne, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie, kierunek: Chemia; specjalność: Ceramika.
3. 1987+1991: studia doktoranckie, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

#### Tytuły i stopnie naukowe

1. 1986: magister inżynier chemik; specjalność: ceramika, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
2. 1991: doktor nauk technicznych, Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie. Temat rozprawy doktorskiej: "Synteza, struktura i właściwości szkielec fluorocyrykonowych". Promotor: Prof. dr hab. inż. J. Wasylak.

### 3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych/artystycznych:

1. Luty 2002+obecnie: adiunkt, Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.



2. Październik 2000+Styczeń 2002: oddelegowana do pracy w Laboratorium Analiz Mikro i Śladowych,  
Uniwersytet w Antwerpii, Belgia, staż naukowy (post doc).
3. Październik 1995+Wrzesień 2000: adiunkt,  
Wydział Fizyki i Techniki Jądrowej, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
4. Październik 1992+Wrzesień 1995: adiunkt naukowy,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.
5. Listopad 1987+Wrzesień 1991: studia doktoranckie,  
Wydział Inżynierii Materiałowej i Ceramiki, Akademia Górniczo-Hutnicza w Krakowie.

4. Wskazanie osiągnięcia\* wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. Dz. U. 2016 r. poz. 1311):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego.

**Badania składu zanieczyszczeń pyłowych powietrza w połączeniu z receptorowym modelowaniem źródeł ich emisji**

b) (autor/autorzy, tytuł/tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa),

1. **SAMEK L.**, Chemical characterization of selected metals by X-ray fluorescence method in particulate matter collected in the area of Krakow, Poland, *Microchemical Journal*, 2009 vol. 92 iss. 2, s. 140–144. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09000228/pdf?md5=930ddfff85d882e322e41942b6c40bd3&pid=1-s2.0-S0026265X09000228-main.pdf>  
**IF=2.579** (lista A czasopism MNiSW, 2009): **20.000**.  
*Mój wkład w powstanie niniejszej pracy (100%) polegał na organizacji stanowiska pomiarowego, doborze parametrów dla poboru próbek, sezonowym poborze zanieczyszczeń pyłowych powietrza rozdzielonych na trzy frakcje ziarnowe, optymalizacji pomiarów na spektrometrze fluorescencji rentgenowskiej, kalibracji spektrometru, sprawdzeniu kalibracji, wyznaczeniu stężeń pierwiastków w każdej frakcji metodą fluorescencji rentgenowskiej. Mój wkład polegał również na przygotowaniu przeglądu literatury oraz przeprowadzeniu interpretacji uzyskanych wyników, napisaniu artykułu.*



2. **SAMEK L.**, Lankosz M., Seasonal variation of the elemental composition of particulate matter collected in a small town near Warszawa, Poland, *Nukleonika: the International Journal of Nuclear Research/Institute of Nuclear Chemistry and Technology*, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency, 2011 vol. 58 no. 1, s. 57–64, **IF=0.389** (lista A czasopism MNiSW, 2012): **15.000**.  
*Mój wkład w powstanie niniejszej pracy polegał na zaplanowaniu pobierania próbek, wykonania analiz składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz przeprowadzeniu badań. Przeprowadziłam też interpretację uzyskanych wyników. Przygotowałam tekst publikacji i prowadziłam dyskusję z recenzentami. Udział mój oceniam na 90%.*
3. **SAMEK L.**, Source apportionment of the PM10 fraction of particulate matter collected in Kraków, Poland, *Nukleonika: the International Journal of Nuclear Research/Institute of Nuclear Chemistry and Technology*, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency, 2012 vol. 57 no. 4, s. 601–606. NUTECH-2011: Proceedings of the International Conference on Development and Applications of Nuclear Technologies: 11–14 September 2011, Kraków, Poland. **IF=0.507** (lista A czasopism MNiSW, 2012): **15.000**.  
*Mój wkład w powstanie tej pracy (100%) polegał na ocenie przydatności filtrów kwarcowych dla celów analizy fluorescencyjnej zanieczyszczeń pyłowych powietrza, przeprowadzeniu analiz pierwiastkowych frakcji PM10 zebranych na filtrach kwarcowych, zastosowaniu metod statystycznych (PCA-Principal Component Analysis i MLRA-Multilinear Regression Analysis) do określenia źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza i ich procentowego udziału w masie frakcji PM10. Przygotowałam manuskrypt publikacji i przeprowadziłam ją przez cały proces wydawniczy.*
4. **SAMEK L.**, Furman L., Kawik T., Welnogorska K., Application of X-ray fluorescence method for elemental analysis of PM2.5 fraction, *Nukleonika: the International Journal of Nuclear Research/Institute of Nuclear Chemistry and Technology*, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency, 2015 vol. 60 iss. 3, s. 621-626, **IF=0.546** (lista A czasopism MNiSW, 2015): **15.000**.  
*Mój wkład w powstanie niniejszej pracy polegał na zaplanowaniu pobierania próbek, analiz składu pierwiastkowego. Wykonałam analizy grawimetryczne i składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadziłam interpretację uzyskanych wyników oraz przygotowałam manuskrypt publikacji i przeprowadziłam ją przez cały proces wydawniczy. Mój udział w pracy szacuję na 70%.*



5. **SAMEK L., Gdowik G., Ogarek J., Furman L.,** Elemental composition and rough source apportionment of fine particulate matter in air in Cracow, Poland, *Environment Protection Engineering*, 2016 vol. 42 no. 1, s. 71–83. **IF=0.514** (lista A czasopism MNISW, 2016): **15.000**.  
*Mój wkład w powstanie niniejszej pracy polegał na zaplanowaniu pobierania próbek, wykonaniu analiz składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej i analiz statystycznych. Częściowo wykonałam analizę grawimetryczną i składu pierwiastkowego oraz analizy statystyczne. Przeprowadziłam też interpretacje uzyskanych wyników oraz przygotowałam manuskrypt, przeprowadziłam dyskusję wyników i wysłałam do publikacji. Mój udział w pracy szacuję na 70%*
6. **SAMEK L.,** Overall human mortality and morbidity due to exposure to air pollution, *International Journal of Occupational Medicine and Environmental Health*, 2016 vol. 29 no. 3, s. [1–10]. W bazie Web of Science zakres stron: 417–426. **IF=0.930** (lista A czasopism MNISW, 2016): **15.000**  
*Mój wkład w powstanie niniejszej pracy (100%) polegał na zaplanowaniu badań, przygotowaniu danych stężeń ze strony WIOS, zapoznaniu się z programem AirQ i wykonaniem obliczeń. Przygotowałam przegląd literatury w zakresie wpływu zanieczyszczeń powietrza na zdrowie ludzi. Przeprowadziłam dyskusję uzyskanych wyników oraz napisałam manuskrypt publikacji.*
7. **SAMEK L., Stęgowski Z., Furman L.,** Preliminary PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> fractions source apportionment complemented by statistical accuracy determination, *Nukleonika: the International Journal of Nuclear Research, Institute of Nuclear Chemistry and Technology, Polish Nuclear Society, National Atomic Energy Agency*, 2016 vol. 61 no. 1, s. 75–83, Warsaw medical physics meeting 2014: 15–17 May 2014, Warsaw, Poland. **IF=0.760** (lista A czasopism MNISW, 2016): **15.000**  
*Mój wkład polegał na zaplanowaniu badań (pobierania próbek, analizy grawimetrycznej, analizy składu pierwiastkowego). Przeprowadziłam analizę grawimetryczną i analizę składu pierwiastkowego frakcji PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> metodą fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadziłam dyskusję uzyskanych wyników, napisałam manuskrypt publikacji. Mój udział szacuję na 60%*
8. **SAMEK L., Stęgowski Z., Furman L., Fiedor J.,** Chemical content and estimated sources of fine fraction of particulate matter collected in Krakow, *Air Quality, Atmosphere and Health*, 2017 vol. 10 iss. 1, s. 47–52. Publikacja dostępna online od: 2016-05-10. tekst: <https://goo.gl/orgJM> **IF=2.662** (lista A czasopism MNISW, 2017): **25.000**



*Mój wkład polegał na zaplanowaniu badań. Przeprowadziłem analizę składu pierwiastkowego frakcji PM2.5 metodą fluorescencji rentgenowskiej. Wykonałem obliczenia stężenia BC we frakcji PM2.5. Przygotowałem dane do analizy PMF. Częściowo wykonałem analizę statystyczną PMF. Przeprowadziłem dyskusję uzyskanych wyników, przygotowałem manuskrypt publikacji i przeprowadziłem ją przez cały proces wydawniczy. Mój udział szacuję na 70%.*

9. **SAMEK L., Stęgowski Z., Furman L., Styszko K., Szramowiat K., Fiedor J.,** Quantitative assessment of PM2.5 sources and their seasonal variation in Krakow, *Water, Air and Soil Pollution*; 2017 vol. 228 iss. 8 art. no. 290, s. [1–11]. Publikacja dostępna online od: 2017-07-21. tekst: <https://goo.gl/mWLGVG>. **IF=1.769** (lista A czasopism MNISW, 2017): **25.000.**

*Mój wkład polegał na zaplanowaniu badań. Przeprowadziłem analizę składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. Wykonałem obliczenia stężenia BC w pyłach. Przygotowałem dane do analizy statystycznej oraz częściowo ją wykonałem. Przygotowałem przegląd literatury. Przeprowadziłem interpretację uzyskanych wyników zarówno składu pierwiastkowego, jonowego i analizy statystycznej. Napisałem artykuł. Mój udział szacuję na 60%.*

10. **SAMEK L., Stęgowski Z., Styszko K., Furman L., Fiedor J.,** Seasonal contribution of assessed sources to submicron and fine particulate matter in a Central European urban area, *Environmental Pollution* 241 (2018) 406-411. **IF=4.358** (lista A czasopism MNISW, 2017): **40.000.**

*Mój wkład polegał na zaplanowaniu badań (pobieranie próbek, analizy grawimetrycznej, analizy składu pierwiastkowego i jonowego) badań statystycznych), Wykonałem analizę grawimetryczną oraz analizę składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. Wykonałem obliczenia stężenia BC w pyłach. Częściowo wykonałem analizę statystyczną PMF. Przeprowadziłem interpretację uzyskanych wyników zarówno składu pierwiastkowego, jonowego i analizy statystycznej. Napisałem artykuł. Mój udział szacuję na 60%.*

- c) omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania,

Prezentowany przez mnie cykl 10 publikacji obejmuje prace napisane przeze mnie. Aby one powstały samodzielnie zaplanowałem przebieg badań, wykonałem analizy grawimetryczne, składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz statystyczne. Udział współautorów ograniczał się do wykonania konkretnych zadań inicjowanych moimi pomysłami. Oświadczenia o zakresie prac prowadzonych w ramach konkretnej publikacji uzyskałem od wszystkich współautorów moich publikacji, które znajdują się w załączniku nr 6:



## Wprowadzenie

Zanieczyszczenia pyłowe powietrza (APM, ang. Air Particulate Matter) to mieszanina cząstek stałych i ciekłych zawieszonych w powietrzu [1, 2]. Tak sformułowaną definicją APM posługują się Światowa Organizacja Zdrowia, ang. World Health Organization i Europejska Agencja ds. Środowiska, ang. European Environment Agency. Wielkość ziaren zanieczyszczeń pyłowych powietrza obejmuje zakres od kilku nanometrów do około 100 mikrometrów. Biorąc pod uwagę rozmiar ziaren zanieczyszczenia powietrza możemy podzielić na drobne (ang. fine) i grube (ang. coarse). Frakcja drobna zawiera ziarna o średnicy nie większej niż  $2,5\ \mu\text{m}$  natomiast frakcja gruba zawiera ziarna o średnicy większej niż  $2,5\ \mu\text{m}$  i nie większej niż  $10\ \mu\text{m}$ . Frakcje te różnią się składem chemicznym, właściwościami fizycznymi oraz źródłami emisji. Aktualny podział zanieczyszczeń pyłowych powietrza obejmuje TSP (ang. Total Suspended Particulate) oraz frakcje PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>1</sub> oraz PM<sub>0.1</sub>. Są to frakcje granulometryczne PM (Particulate Matter) zawierające cząstki o średnicy aerodynamicznej mniejszej lub równej odpowiednio  $10\ \mu\text{m}$ ,  $2,5\ \mu\text{m}$ ,  $1\ \mu\text{m}$  oraz  $0,1\ \mu\text{m}$ . TSP to całkowite zanieczyszczenia pyłowe powietrza. Podział na frakcje ziarnowe uzależniony jest od ich wpływu na zdrowie ludzi. Większe cząstki zatrzymywane są w jamie nosowo-gardłowej i wydalane. Frakcja PM<sub>10</sub> dostaje się do tchawicy i oskrzeli (górne drogi oddechowe) natomiast frakcja PM<sub>2.5</sub> przemieszcza się do pęcherzyków płucnych (dolne drogi układu oddechowego), podczas gdy frakcja PM<sub>1</sub> dociera do alveoli oraz do krwi. Z rozmiarem ziaren powiązane są również źródła emisji. Wyróżnić można naturalne i antropogeniczne źródła zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Zarówno naturalne jak i antropogeniczne źródła mogą stanowić źródła pierwotne i wtórne. Z pierwotnych źródeł zanieczyszczenia emitowane są bezpośrednio do atmosfery natomiast zanieczyszczenia wtórne powstają w reakcjach chemicznych zachodzących w atmosferze. Do naturalnych pierwotnych źródeł zanieczyszczeń pyłowych powietrza zaliczyć można wybuchy wulkanów, pożary lasów, sól morską oraz pył mineralny (z gleby). Do pierwotnych źródeł antropogenicznych należą pyły z przemysłu (m.in. energetycznego, wydobywczego, budowlanego). Do naturalnych wtórnych zanieczyszczeń zaliczamy siarczany z gazów biogenicznych, siarczany z wulkanicznego SO<sub>2</sub>, organiczne związki lotne, azotany z NO<sub>x</sub>. Do antropogenicznych wtórnych źródeł zaliczamy siarczany z SO<sub>2</sub>, spalanie biomasy, azotany z NO<sub>x</sub>, antropogeniczne organiczne związki lotne.

Bardzo ważny jest również skład chemiczny zanieczyszczeń pyłowych powietrza. W skład zanieczyszczeń pyłowych powietrza wchodzi węgiel pierwiastkowy i organiczny.



jony siarczanowe, azotanowe, amonowe, fosforanowe, chlorkowe, potasowe, wapniowe, magnezowe oraz pierwiastki i różne związki organiczne. Wśród pierwiastków występujących w środowisku występują pierwiastki główne, podrzędne i śladowe [3]. Stężenia pierwiastków głównych w środowisku są rzędu od kilku do kilkudziesięciu procent. Należą do nich pierwiastki takie jak: węgiel (C), wodór (H), azot (N) i tlen (O). Stężenie pierwiastków podrzędnych w środowisku nie przekracza kilku procent. Do pierwiastków podrzędnych zaliczyć można: wapń (Ca), chlor (Cl), potas (K), magnez (Mg), sód (Na), fosfor (P) i siarkę (S). Pierwiastki śladowe występują w środowisku w ilościach śladowych w stężeniach poniżej 0,1 %. W powietrzu atmosferycznym obecnych jest około 40 pierwiastków śladowych: srebro (Ag), glin (Al), arsen (As), złoto (Au), bar (Ba), brom (Br), kadm (Cd), cer (Ce), kobalt (Co), chrom (Cr), cez (Cs), miedź (Cu), europ (Eu), żelazo (Fe), gal (Ga), hafn (Hf), rtęć (Hg), ind (In), lantan (La), mangan (Mn), molibden (Mo), nikiel (Ni), ołów (Pb), pallad (Pd), platyna (Pt), rubid (Rb), rod (Rh), antymon (Sb), skand (Sc), selen (Se), krzem (Si), samar (Sm), cyna (Sn), stront (Sr), tantal (Ta), tor (Th), tytan (Ti), tal (Tl), uran (U), wanad (V), wolfram (W), itr (Y), cynk (Zn), cyrkon (Zr). Krzem często nie jest traktowany jako pierwiastek śladowy. Pierwiastki takie jak: Ni, Cd, As i Pb szczególnie wykazują negatywny wpływ na zdrowie ludzkie. Dopuszczalne wartości stężeń wymienionych pierwiastków zamieszczone są w dyrektywach unijnych i przepisach krajowych [4, 5, 6]. Stężenia tych pierwiastków we frakcji PM<sub>10</sub> określane są przez Wojewódzkie Inspektoraty Ochrony Środowiska. Analiza składu pozostałych pierwiastków nie jest prowadzona rutynowo. Grupy naukowców na świecie (w tym w Polsce) prowadzą takie badania [7-14, IB1- IB10]. Wyniki tych analiz wykorzystywane są między innymi do modelowania metodami receptorowymi źródeł emisji zanieczyszczeń [15- 20, IB3- IB5, IB7-IB10] oraz do sporządzania charakterystyk zanieczyszczeń pyłowych powietrza celem prowadzenia dalszych badań ukierunkowanych na zdrowie ludzi [21-25].

Identyfikacja źródeł zanieczyszczeń powietrza oraz szacowanie ich udziału w masie pyłów mogą być prowadzone stosując różne metody receptorowe opierające się na pomiarach imisyjnych [18, 26-31]. Chemiczne składniki stanowią w tych metodach identyfikatory poszczególnych źródeł zanieczyszczeń. Metoda PCA (Principal Component Analysis) po raz pierwszy została zastosowana przez Thursona i Spenglera celem oszacowania źródeł zanieczyszczeń w Bostonie [32, 33]. Ciekawe przykłady zastosowań PCA w naukach o środowisku można znaleźć w następujących pozycjach literaturowych [34, 35]. Te analizy zawierają zastosowanie techniki czynnikowej FA (Factor Analysis), która jest wykorzystana do badań korelacji pomiędzy stężeniami





pierwiastków w miejscu pobierania próbek (przy receptorze) [18, 36]. W metodzie PCA wyszczególniane są pierwiastki i w konsekwencji identyfikowane są prawdopodobne źródła. Głównym czynnikiem niekorzystnym w PCA jest fakt, że może prowadzić do ujemnych wartości udziału czynników. Jednakże PCA pozostaje szeroko wykorzystana w badaniach identyfikujących źródła zanieczyszczeń [17, 37, 38, 39]. Inną receptorową metodą wykorzystywaną w określaniu źródeł jest PMF (Positive Matrix Factorization) [40, 41]. W metodzie tej udział czynników może przyjmować tylko zerowe lub dodatnie wartości. W moim przypadku stosuję program EPA PMF w którym zastosowano metodę opracowaną przez Paatero i Tapper i modyfikowaną przez Paatero i Hopke [42, 43]. W programie tym do wyznaczenia udziału czynników wykorzystywane są zarówno wartości stężeń składników chemicznych oraz niepewności ich wyznaczenia [44, 45]. Metody receptorowe opierają się na składzie chemicznym pobranych próbek zanieczyszczeń pyłowych powietrza w miejscu emisji. Poszczególne składniki chemiczne są identyfikatorami źródeł zanieczyszczeń. W Polsce metody te nie są szeroko rozpowszechnione. Według moich ustaleń analizy PMF wykonane przeze mnie są jednymi z pierwszych lub nawet pierwszymi takimi badaniami w Polsce.

### **Celem moich badań było:**

Określenie stężeń pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej we frakcjach drobnej (fine) i grubej (coarse) oraz o średnicy ziaren ponad 10 µm zanieczyszczeń pyłowych powietrza z próbą wskazania ich pochodzenia w obszarze zurbanizowanym (Kraków) i podmiejskim (Świerk).

Określenie stężeń pierwiastków metodą fluorescencji rentgenowskiej oraz stężeń jonów we frakcjach PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> pobranych w obszarze zurbanizowanym (Kraków).

Modełowanie metodami receptorowymi PCA, MLRA oraz PMF, które pozwalało określić prawdopodobne źródła zanieczyszczeń powietrza i ich udział we frakcjach PM<sub>10</sub>, PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> pobranych w obszarze zurbanizowanym (Kraków).

Zrealizowanie wyżej wymienionych celów stanowi znaczny wkład do badań nad zanieczyszczeniami powietrza oraz identyfikacji ich źródeł emisji. Ma to istotne znaczenie w pracach zmierzających do obniżenia poziomu zanieczyszczeń.

Publikacje [IB3-IB10] powstały w trakcie realizacji projektów regionalnych TC (Technical Cooperation) Międzynarodowej Agencji Energii Atomowej z siedzibą w Wiedniu. Byłam inicjatorem wyżej wymienionych projektów. W roku 2009 rozpoczęłam



realizację projektu w którym uczestniczyło 9 instytucji naukowych i uniwersytetów oraz Agencji ds. Ochrony Środowiska z 9 państw europejskich. Zorganizowałam spotkanie robocze w Krakowie, zostałam liderem tego międzynarodowego projektu. Coraz bardziej w świadomości instytucji zajmujących się jakością powietrza uwidacznia się pogląd, że te zagadnienia należy rozpatrywać jako zjawiska globalne, a nie lokalne. Jak wspomniałam w pierwszym cyklu projektów o tematyce związanej z zanieczyszczeniami powietrza uczestniczyło 9 państw (instytucji naukowych, agencji ochrony środowiska, uniwersytetów), interesujące wyniki skłoniły do kontynuacji badań, co spowodowało że w drugiej edycji projektów dotyczących badań jakości powietrza liczba uczestniczących krajów wzrosła do 16. Tak realizowaliśmy kolejne dwuletnie cykle programu i w obecnym cyklu 2018-2019 uczestniczy w nim już 20 państw europejskich i azjatyckich. W projekcie tym pełniłam i pełnię funkcję koordynatora, lidera projektów. Realizacja projektów polega na współpracy uczestniczących jednostek. Każdy ośrodek badawczy wykonuje prace związane z realizacją projektu u siebie, a potem organizowane są warsztaty na których prezentowane i omawiane są uzyskane wyniki badań. Początkowo organizowaliśmy letnie i zimowe kampanie pobierania próbek PM<sub>10</sub>, analizowaliśmy skład pierwiastkowy tych próbek dostępnymi dla jednostki badawczej metodami analitycznymi. Były to przede wszystkim metody jądrowe oraz fluorescencji rentgenowskiej. Próbki zanieczyszczeń powietrza frakcji PM<sub>10</sub> pobierane były na terenach wiejskich i miejskich (dla porównania). Monitorowane były także parametry meteorologiczne. Wyniki analizy składu pierwiastkowego, dane meteorologiczne stanowiły bazę dla zastosowań metod modelowania receptorowego do identyfikacji źródeł i oszacowania ich udziału. Według mojej wiedzy były to jedne z pierwszych takie badania w Polsce. Badania prowadzone w ramach naszych regionalnych projektów były również unikatowe dla Europy Centralnej, Południowej oraz wybranych państw Azji. Strategia badawcza polegała na opracowaniu działań zmierzających do tego, aby w sposób optymalny wykorzystać warsztat i narzędzia badawcze oraz stworzeniu metodyki zrozumiałej i akceptowanej przez poszczególne jednostki. Na wysoką jakość uzyskanych przez nas wyników badań miały wpływ organizowane w ramach projektów testy porównawcze. Odbyły się one w zakresie metodyki pobierania próbek, analiz składu pierwiastkowego i w końcu szacowania źródeł zanieczyszczeń poprzez modelowanie receptorowe PMF. Od 2014 roku pobierane są codzienne próbki PM<sub>2.5</sub> przez cały rok (co trzeci dzień) przez jednostki badawcze w 16 krajach. Dostępnymi przez jednostki metodami analitycznymi określany jest skład pierwiastkowy frakcji PM<sub>2.5</sub>. Kolejny etap projektów obejmuje zastosowanie metody receptorowej PMF do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń. W trakcie realizacji projektów



organizowane są szkolenia w zakresie analiz chemicznych i modelowania receptorowego oraz transportu mas powietrza. Do współpracy zapraszani są eksperci, także z Join Research Centre (JRC-European Commission). Obecnie napisany został manuskrypt obejmujący badania prowadzone przez wszystkich uczestników projektów (16 państw europejskich i azjatyckich) i został wysłany do publikacji w czasopiśmie Environment International. W trakcie realizacji projektów na Wydziale Fizyki i Informatyki Stosowanej, Akademii Górniczo-Hutniczej powstało wiele prac magisterskich i inżynierskich. Pełniłam rolę opiekuna wyżej wymienionych prac. Badania zostały wychwycone i zauważone przez środowiska medyczne.

## Opis ogólny badań własnych

Prezentowany cykl publikacji realizuje wymienione w wcześniej cele. Szczegółowy opis badań własnych zamieszczony jest w następnym rozdziale autoreferatu. Poniżej przedstawiam ogólny opis badań.

Stężenia pierwiastków zależą od miejsca poboru próbek oraz od dnia poboru związanego z porą roku kalendarzowego. Dla próbek pobranych w Krakowie na terenie AGH zaobserwowałam wyższe stężenia K, Ca, Mn, Fe, Cr, Cu, Zn, Br i Pb w porównaniu do próbek pobranych w Świerku pod Warszawą. Próbki były pobierane za pomocą tego samego sprzętu. Należy zaznaczyć, że próbki pochodziły z podobnych okresów (2007-2008 Kraków; 2008-2009 Świerk).

Dla obu lokalizacji Ca, Mn, Fe pojawiły się w większych stężeniach we frakcjach o rozmiarach ziaren powyżej 10  $\mu\text{m}$ . Dla próbek ze Świerka zaobserwowano wysokie współczynniki korelacji pomiędzy stężeniami tych pierwiastków, co wskazywałoby na wspólne pochodzenie. Źródłem tych pierwiastków może być pył unoszony z gleby. Dla Krakowa pochodzenie pyłu może być także związane z przemysłem stalowym. Natomiast w drobnej frakcji wystąpiły Br i Pb z wysokimi współczynnikami korelacji. Pierwiastki te mogą wskazywać na pochodzenie z transportu drogowego i/lub emisji komunalnej.

Dla frakcji PM<sub>10</sub> poczyniono następujące obserwacje.

W okresie zimowym stężenia frakcji PM<sub>10</sub> pobrane na terenie AGH w Krakowie były ponad dwukrotnie wyższe niż latem (2010, 2011, 2012).

Stężenia pierwiastków we frakcji PM<sub>10</sub> pobranych w Krakowie (na terenie AGH, w Krowodrzy, w Nowej Hucie) są poniżej wartości dopuszczalnych określonych przez Ministerstwo Środowiska [6].



Dla próbek frakcji PM10 pobranych na terenie AGH w Krakowie stężenia następujących pierwiastków K, Ti, Mn, Fe, Cu, Zn były niższe zimą 2012 w porównaniu do zimy 2011. Dla próbek frakcji PM10 pobranych na terenie AGH w Krakowie stężenia następujących pierwiastków: Cl, Ca, Zn, Br, Sr, Pb były wyższe zimą 2012 niż latem 2010. Stężenia K, Ti, Mn, Fe, Cu były wyższe latem w porównaniu do zimy dla tych samych próbek.

Dla frakcji PM2.5 poczyniono następujące obserwacje.

Stężenia frakcji PM2.5 pobrane na terenie AGH w Krakowie nie zmieniały się znacząco w latach 2011, 2013, 2016 zarówno dla okresu letniego jak i zimowego. Zimą zaobserwowano ponad dwukrotnie wyższe stężenia frakcji PM2.5 niż latem.

Zaobserwowano wyższe stężenia następujących pierwiastków we frakcji PM2.5 w wymienionych powyżej próbkach Cl, K, Zn, Br, Pb w okresie zimowym w porównaniu do letniego. Stężenia Ca i Mn były porównywalne latem i zimą. Natomiast stężenie Cu i Fe we frakcji PM2.5 były wyższe latem.

Dla frakcji PM1 poczyniono następujące obserwacje.

Stężenia frakcji PM1 pobrane na terenie AGH w Krakowie były wyższe zimą niż latem 2016-2017. Zaobserwowano wyższe stężenia następujących pierwiastków Cl, K, Fe, Cu, Zn, Br, Pb zimą w porównaniu do lata. Stężenie Ca dla tych próbek było większe latem.

Stężenia większości badanych pierwiastków są wyższe we frakcji PM10 w porównaniu do ich stężeń we frakcji PM2.5.

Stężenia większości pierwiastków we frakcji PM2.5 są wyższe niż we frakcji PM1. Świadczy to o występowaniu większości pierwiastków w ziarnach o większych rozmiarach.

Zastosowana metoda receptorowa PCA i MLRA dla identyfikacji źródeł frakcji PM10 zanieczyszczeń powietrza wskazała na dwa czynniki (Krowodrza, Nowa Huta) i trzy czynniki (AGH, Kraków). Każdemu czynnikowi przypisano dwa lub więcej prawdopodobnych źródeł zanieczyszczeń wspomagając się pierwiastkami jako identyfikatorami poszczególnych źródeł zanieczyszczeń.

Dla próbek frakcji PM10 pobranych na terenie AGH wykorzystano metodę PCA i MLRA. Obliczenia wykonano zarówno w programie STATISTICA i MATLAB. W programie MATLAB dodatkowo zastosowano procedury pozwalające na określenie niepewności udziału czynników. Dla obu wyżej wymienionych obliczeń otrzymano podobne kategorie źródeł. W programie MATLAB słabo rozdzieliły się kategorie dla pierwszego czynnika (przypisano mu trzy prawdopodobne źródła).

Dla frakcji PM2.5 pobranych na terenie AGH w latach 2011-2012, 2012-2013, wykonano analizy PCA i MLRA, a pobranych w latach 2016-2017 analizy PMF. W początkowym okresie wydzielono trzy czynniki, a w 2016-2017 cztery. Jednemu czynnikowi przypisano kilka źródeł. Wyniki badań uzupełniają się. Na podstawie przeprowadzonych analiz statystycznych PCA, MLRA i PMF otrzymano podobne kategorie źródeł oraz zbliżone wartości ich udziałów we frakcji PM2.5. Warto zauważyć, że w 2016-2017 dodatkowo oprócz pierwiastków oznaczono stężenia jonów w próbkach. Pomogło to w wydzieleniu kolejnego czynnika związanego z aerozolami wtórnymi.

Równoległe z frakcją PM2.5 otrzymano wyniki dla rzadko mierzonej frakcji PM1. Określono stężenia pierwiastków, jonów wraz z wykonaniem modelowania PMF. Otrzymano jednakową liczbę czynników jak dla frakcji PM2.5. Udziały źródeł są różne. Największy udział we frakcji PM1 mają aerozole wtórne (siarczany i azotany), mniejszy transport samochodowy i najmniejszy procesy spalania w porównaniu do frakcji PM2.5.

Dla frakcji PM2.5 pobranej na stacji tła miejskiego w latach 2014-2015 metodą modelowania PMF uzyskano 8 czynników na podstawie analiz składu pierwiastkowego. Uzupełniając analizy o skład jonowy, najlepsze parametry uzyskano dla sześciu czynników. Każdemu czynnikowi przyporządkowano jedną kategorię źródła. Tym sposobem określono udział następujących źródeł: procesy spalania, aerozole wtórne (siarczany, azotany), spalanie biomasy, przemysł, transport samochodowy i niezidentyfikowane.

Skutecznie zastosowano program AirQ (wydany przez WHO) do szacowania skutków zdrowotnych ekspozycji ludzi mieszkających w Krakowie na zanieczyszczenia powietrza.

## **Opis szczegółowy badań własnych**

### **Analiza składu pierwiastkowego zanieczyszczeń pyłowych powietrza**

Prace badawcze dotyczące zanieczyszczeń pyłowych powietrza przeprowadzałam głównie w Krakowie. Praca [IB1] zawiera wyniki badań przeprowadzone w Krakowie w latach 2007-2008. Próbkę pobierano sezonowo codziennie przez tydzień w każdym sezonie. Pobierano próbki pyłów powietrza rozdzielone na frakcje ziarnowe, o rozmiarach ziaren poniżej 2,5 µm (frakcja drobna), pomiędzy 2,5-10 µm (gruba) i trzecia frakcja o rozmiarach ziaren powyżej 10 µm. Prowadzone badania z rozdziałem na frakcje ziarnowe były jednymi z pierwszych w Polsce. W badaniach zanieczyszczeń

pyłowych powietrza rozdział na frakcje ziarnowe ma istotne znaczenie. Drobne pyły najczęściej atakują układ oddechowy człowieka (docierają do dolnych partii układu oddechowego oraz krwi) i mogą wywołać wiele chorób (np. astmę, nowotwory układu oddechowego) oraz mogą wpływać też na stan obiektów zabytkowych. Gruba frakcja dostaje się do górnych partii układu oddechowego (tchawicy) i jest z niego usuwana. Skład pierwiastkowy zanieczyszczeń pyłowych powietrza w każdej frakcji ziarnowej określiłam metodą fluorescencji rentgenowskiej. Równocześnie określiłam stężenia następujących pierwiastków występujących w pyłach powietrza: K, Ca, Ti, Ni, Cr, Mn, Fe, Cu, Br, Pb i As. Przepisy europejskie i dostosowane do nich przepisy krajowe podają dopuszczalne wartości stężeń pierwiastków w pyłach o rozmiarach ziaren do 10  $\mu\text{m}$  ze względu na zdrowie ludzi. Metoda fluorescencji rentgenowskiej pozwala równocześnie określić stężenia wielu pierwiastków. Określenie zależności korelacyjnych pomiędzy stężeniami pierwiastków w zanieczyszczeniach pyłowych a parametrami meteorologicznymi pozwala na szerszą interpretację uzyskanych wyników związaną z możliwościami ich transportu oraz pochodzeniem. Zastosowana metoda analityczna pozwala określić stężenia pierwiastków w poszczególnych frakcjach ziarnowych. Podczas zimy 2007 pojawiły się wysokie stężenia pierwiastków w pyłach powietrza, niska prędkość wiatru powodowała, że pył utrzymywał się w powietrzu przez dłuższy czas. W maju 2007 prędkość wiatru była duża, miasto było wyraźnie przewietrzane i zaobserwowano niskie stężenia pierwiastków. Wystąpiła silna korelacja pomiędzy stężeniami Ca, Mn, Fe, co świadczyłoby o tym, że mogły pochodzić z tego samego źródła. Pojawiły się również korelacje pomiędzy stężeniami Pb i Br, co także by świadczyło o wspólnym źródle. Podobne badania prowadziłam również w miejscowości Świerk i Otwock w ramach projektu AGH z Instytutem Chemii i Techniki Jądrowej jako główny wykonawca ze strony AGH, a wyniki opublikowałam w pracy [1B2]. W latach 2008-2009 w Świerku pobierałam sezonowo próbki zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Obejmowały one trzy frakcje ziarnowe: drobną (o średnicy ziaren nie większej niż 2,5  $\mu\text{m}$ ) grubą (o średnicy ziaren pomiędzy 2,5 i 10  $\mu\text{m}$ ) i trzecią frakcją o rozmiarach ziaren powyżej 10  $\mu\text{m}$ . Próbkę pobierano codziennie przez tydzień w czterech sezonach roku kalendarzowego. Wysokie stężenia frakcji drobnej zaobserwowano w lutym 2009 i kwietniu 2008 roku. Stężenia Ca, Fe and Mn wykazywały ten sam trend i występowały głównie we frakcji o dużych rozmiarach ziaren. Wysokie stężenia tych pierwiastków pojawiały się głównie podczas dni kiedy wiatr wiał z południowego wschodu z prędkością 2m/s. Obliczone korelacje między stężeniami tych pierwiastków wskazywały na wysoki współczynnik korelacji mieszczący się w zakresie 0,8-0,9. Wysokie współczynniki



korelacji mogą wskazywać na wspólne źródło pochodzenia. Są to pierwiastki wchodzące w skład części mineralnej (gleby) zanieczyszczeń pyłowych powietrza i mogą też wchodzić w skład pyłu glebowego i/lub unoszonego przez samochody. Pozostałe analizowane pierwiastki nie wykazywały korelacji. Wysokie stężenie potasu zaobserwowano w okresie zimowym w trzech pobieranych frakcjach. Potas jest indykatorem spalania biomasy. Co świadczyłoby o fakcie, że biomasa jest spalana w piecach służących do ogrzewania domów podczas sezonu zimowego. Zaobserwowano wysokie stężenie miedzi w lutym 2009 we frakcji grubej, natomiast w pozostałych sezonach miedź była rozmieszczona równomiernie we wszystkich frakcjach. Cynk wykazywał podobne stężenia we wszystkich frakcjach podczas wszystkich sezonów. Większe stężenia ołowiu i bromu zaobserwowano we frakcji drobnej i grubej.

### **Modelowanie źródeł zanieczyszczeń powietrza metodami receptorowymi PCA MLRA oraz określenie ich udziału w masie zanieczyszczeń pyłowych powietrza.**

Kolejne prace [IB3, IB4, IB5, IB7] obejmowały pobieranie próbek frakcji PM10 i PM2.5 metodą referencyjną na terenie AGH w Krakowie, określanie stężeń zanieczyszczeń pyłowych powietrza oraz analizę ich składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. W pracy [IB3] próbki pochodziły z dzielnic Krakowa Krowodrza i Nowa Huta. Następnie zastosowane zostały metody statystyczne PCA i MLRA (PCA-Principal Component Analysis i MLRA-Multilinear Regression Analysis) do identyfikacji źródeł zanieczyszczeń i oszacowania ich udziału w zanieczyszczeniach powietrza. W pracy [IB3] zaprezentowałam wyniki badań przeprowadzonych w Krakowie zimą 2010. Próbki zanieczyszczeń powietrza frakcji PM10 pobierane były codziennie przez miesiąc w Nowej Hucie i w Krowodrzy równocześnie przez Wojewódzki Inspektorat Ochrony Środowiska (WIOS) w Krakowie. Metodą fluorescencji rentgenowskiej oznaczyłam skład pierwiastkowy próbek PM10, a do wyników analizy składu pierwiastkowego zastosowałam metody statystyczne celem identyfikacji źródeł zanieczyszczeń i oszacowania ich udziału. Pierwiastki stanowiły wskaźniki poszczególnych źródeł emisji zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Stężenia analizowanych pierwiastków były wysokie szczególnie w Nowej Hucie, ale ich wartości nie przekraczały wartości dopuszczalnych określonych przez Ministerstwo Środowiska [6]. Stężenia Ti, Cu, Br i Pb dla obu lokalizacji miały porównywalne wartości. Stężenia K, Ca i Zn były dwukrotnie wyższe dla Nowej Huty, stężenia Cr, Mn trzykrotnie, a dla Fe aż czterokrotnie wyższe wartości stężeń zaobserwowano dla Nowej Huty. Na podstawie analizy statystycznej otrzymałam dwa czynniki identyfikujące źródła dla obu lokalizacji.

Jeden charakteryzowany za pomocą pierwiastków: Pb, Br, Zn, Cu, As identyfikuje źródło związane z procesami spalania (węgiel, paliw) i transport samochodowy. Indykatorami drugiego czynnika były pierwiastki: Ca, K, Fe. Czynniki te prawdopodobnie związane jest z przemysłem i spalaniem drewna. Metodą MLRA wyznaczyłam udział poszczególnych źródeł w zanieczyszczeniach powietrza. Dla Nowej Huty średni miesięczny udział czynnika związanego z przemysłem i spalaniem drewna wynosił 28,5%; ze spalaniem węgla i paliw oraz transportem 53,1%; natomiast udział czynnika niezidentyfikowanego wynosił 18,3% (wtórne aerozole). Dla Krowodrzy średni miesięczny udział czynnika związanego z przemysłem i spalaniem drewna wynosił 46,1%; ze spalaniem węgla i paliw oraz transportem 50,1%; natomiast udział czynnika niezidentyfikowanego wynosił tylko 3,5% (wtórne aerozole). W dniach, kiedy temperatura na zewnątrz spadała udział czynnika związanego z procesami spalania węgla wzrastał, osiągając nawet wartość 85%.

Prace [IB4, IB5] zawierają wyniki analiz składu pierwiastkowego frakcji PM<sub>2.5</sub> pobranych na terenie AGH w Krakowie w latach 2011, 2012 i 2013. Dodatkowo w pracy [IB5] zaprezentowano metodę statystyczną do analizy źródeł zanieczyszczeń. Próbkę pobierano w dwóch sezonach letnim i zimowym. Średnie stężenia frakcji PM<sub>2.5</sub> podczas zimy są 3-4 razy większe niż podczas lata (50-75 µg/m<sup>3</sup> zimą i 16 µg/m<sup>3</sup> latem). Średnie stężenia K były dużo wyższe zimą niż latem (733 ng/m<sup>3</sup> i 171 ng/m<sup>3</sup> w 2011 i 2012 oraz 1666 ng/m<sup>3</sup> zimą i 123 ng/m<sup>3</sup> latem 2013 roku). Prawdopodobne źródło K może być związane z procesami spalania drewna i biomasy. Stężenia Br i Pb są około 3 razy większe zimą niż latem (30-38 ng/m<sup>3</sup> zimą i 13-15 ng/m<sup>3</sup> latem dla Pb i 8 - 21 ng/m<sup>3</sup> zimą i 4-8 ng/m<sup>3</sup> latem dla Br). Pierwiastki te mogą pochodzić ze spalania paliw. W latach 2011 i 2012 i 2013 średnie stężenia wszystkich analizowanych pierwiastków są dużo większe zimą niż latem. Wyjątek stanowią Fe i Cu w 2013, kiedy zaobserwowałam większe stężenia tych pierwiastków latem 2013 roku. Ciekawa była jedna z obserwacji mianowicie podczas napływu mas powietrza z kierunku północno zachodniego w dniu 10 lutego 2011 zaobserwowano wysokie stężenia Zn, Br i Pb. Około 50 km na północny zachód od Krakowa ulokowany jest zakład przemysłu cynkowo ołowiowego. Na bazie otrzymanych stężeń pierwiastków w dwóch sezonach zimą 2011 i lato 2012 zastosowałam metody statystyczne PCA i MLRA, aby zidentyfikować źródła zanieczyszczeń i określić ich udział w masie frakcji PM<sub>2.5</sub>. Były to badania wstępne obejmujące niewielką ilość danych i w związku z tym otrzymane wyniki wykorzystanej metody receptorowej są raczej oszacowaniem niż dokładną analizą. Otrzymałam po dwa czynniki w obu sezonach. Zimą dla jednego czynnika indykatorami były następujące



pierwiastki: K, Ca, Fe, Cu, Zn i Sr do których przyporządkowałam następujące źródła: emisja komunalna oraz przemysł stalowy i cementowy. Dla drugiego czynnika identyfikatorami były: Br i Pb. Dla tego czynnika można przyporządkować jako źródło emisji transport (źródło komunikacyjne). Natomiast latem wskaźnikami pierwszego czynnika były następujące pierwiastki: Zn, Br i Pb i przypisałam mu źródło emisji transport (źródło komunikacyjne). Drugi czynnik w okresie letnim związany był pierwiastkami: Ca, Mn, Fe i Sr mówiący o przemyśle cementowym i stalowym. Wyznaczyłam metodą MLRA średni udział źródeł w całkowitej masie PM<sub>2.5</sub> w okresie zimowym i letnim. Udział źródła komunikacyjnego w okresie zimowym wynosił 37,8%, a latem 53% we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Emisja komunalna i przemysł zimą stanowiły 49,2%, a latem emisji komunalnej nie zidentyfikowano podczas gdy udział przemysłu wynosił 18%. W drugiej połowie lutego temperatury powietrza były znacznie poniżej 0°C udział emisji komunalnej i przemysłu były znaczące od 69 do 84%. Podczas dni z wyższą temperaturą powietrza udział tych źródeł był znacznie niższy (od 2 do 44%). Zimą udział niezidentyfikowanych źródeł stanowił 13%, a latem 29%. Tymi źródłami mogą być między innymi aerozole wtórne (siarczany, azotany, węgiel organiczny).

W pracy [1B7] zastosowałam metody statystyczne PCA, FA i MLR w celu identyfikacji i szacowania udziału źródeł we frakcjach PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub>. Próbki frakcji PM<sub>10</sub> i PM<sub>2.5</sub> były pobierane na terenie AGH w Krakowie sezonowo w latach 2010 do 2013. Przeprowadziłam analizę składu pierwiastkowego metodą fluorescencji rentgenowskiej. Chlor zaobserwowałam w okresie zimowym, latem stężenie tego pierwiastka było poniżej granicy wykrywalności. Chlor może pochodzić z posypywania dróg i chodników solą i (lub) z emisji komunalnej. Dla potasu stosunek stężeń zima/lato wynosił 0,76-1,5 dla frakcji PM<sub>10</sub>. Natomiast dla frakcji PM<sub>2.5</sub> zmieniał się w zakresie 9,2-13,5. Potencjalnym źródłem potasu mogły być: emisja komunalna, procesy spalania i spalanie biomasy. Stężenia wapnia dla frakcji PM<sub>10</sub> były porównywalne zimą i latem. Podczas zimy stężenie wapnia było dwukrotnie wyższe niż latem 2010 i zimą 2011. Dla frakcji PM<sub>2.5</sub> stężenia Ca były porównywalne zimą i latem, natomiast w 2013 wartość zima/lato wynosiła 3,0. Tytan zaobserwowałam tylko we frakcji PM<sub>10</sub>. Stężenie Mn było większe w PM<sub>10</sub> niż PM<sub>2.5</sub>. Stężenie żelaza w PM<sub>10</sub> latem 2010 było porównywalne z tym zimą 2011. Natomiast zimą 2012 stężenie Fe było dwukrotnie mniejsze w porównaniu do poprzednich lat. Stężenie Fe we frakcji PM<sub>2.5</sub> latem było dwukrotnie wyższe niż zimą. Stężenie Cu we frakcji PM<sub>2.5</sub> zimą było pięciokrotnie niższe niż latem. Poza tym stężenie Cu było większe we frakcji PM<sub>10</sub> w porównaniu do frakcji PM<sub>2.5</sub>. Stężenie cynku w obu frakcjach było wyższe zimą niż latem. W PM<sub>10</sub> wartość zima/lato wynosiła

5,2 i 7,8 dla Br. We frakcji PM2.5 stężenia bromu były porównywalne zimą i latem. Podobną tendencję zaobserwowałam dla Pb. Po zastosowaniu metod statystycznych otrzymałam trzy czynniki dla obu frakcji. Wariancja dla pierwszego czynnika wynosiła 68,6% dla drugiego 29,7% a trzeci czynnik miał wariancję 1,2% dla frakcji PM10. Charakterystycznymi pierwiastkami dla pierwszego czynnika były: K, Mn, Fe, Cu i Pb. Pierwiastki te wykazywały wysokie współczynniki korelacji. Na bazie tych pierwiastków zidentyfikowałam trzy źródła: procesy spalania (emisja komunalna, spalanie biomasy (K, Fe)), przemysł stalowy (Fe, Mn), Obecność Cu może wskazywać na źródło związane ze zużyciem klocków hamulcowych. Potas może być przyporządkowany emisji komunalnej i spalaniu biomasy. Udział czynnika pierwszego mieścił się w zakresie 60-90%. Dla drugiego czynnika wskaźnikami były Ca, Cr i Sr. Można im przyporządkować przemysł cementowy i metalurgiczny. Ponadto można przyporządkować pochodzenie związane z pyłem z gleby latem. Udział drugiego czynnika wynosił 3% na początku badań, a potem 15% w 2012 roku. Jako trzeci czynnik były Zn i Pb. Przyporządkowałam to zakładom cynkowo-ołowiowym zlokalizowanym w pobliżu Krakowa. Tym pierwiastkom można przyporządkować również transport. Udział tego czynnika wynosił 3-20%. Trajektorie wsteczne pokazały, że w dni kiedy mamy duży udział tego czynnika, masy powietrza napływały z kierunku północno-zachodniego, gdzie zlokalizowane są zakłady cynkowo ołowiowe. Nie uzyskano dobrego rozdzielania źródeł zanieczyszczeń (w jednym czynniku są trzy źródła), ale pozytywnym wynikiem przeprowadzonych analiz statystycznych było określenie niepewności uzyskanych wyników. Czynniki zerowe odpowiada za aerozole wtórne i jego udział wynosi 4-18% we frakcji PM10. Analizy statystyczne dla frakcji PM2.5 wskazały również trzy czynniki. Pierwszemu czynnikowi charakteryzowanemu przez Ca, Fe, Cu i Sr można przypisać dwa źródła przemysł (stalowy, cementowy) oraz transport. Drugi czynnik identyfikowały następujące pierwiastki K, Rb, Zn i Pb może być związany ze spalaniem i transportem drogowym. Trzeci czynnik (Mn, Fe, Br, Zn i Pb) może identyfikować źródło związane z unoszeniem pyłu przy drodze. Czynniki zerowe wskazują na niezidentyfikowane źródła. Udział tego źródła wynosi zimą 1-4% a latem 2-8%. Udział pierwszego czynnika wskazującego na przemysł i transport wynosił 70-80%. (75,1%-zima, 80% lato). Udział drugiego czynnika wynosił 10-30% zimą i 5-20% latem (średnio 20,5% zima, 12,1% lato). Udział trzeciego czynnika wynosił 2-7% w lecie i 1-5% w zimie. Inne moje badania frakcji PM2.5 prezentowane w pracy [15] przedstawiały wyniki z zimy 2011 i lata 2012. Zimą czynnik odpowiedzialny za emisję komunalną i przemysł charakteryzowały pierwiastki K, Ca, Fe, Zn, Sr i jego średni udział wynosił 49,1%. Udział drugiego czynnika odpowiedzialnego za

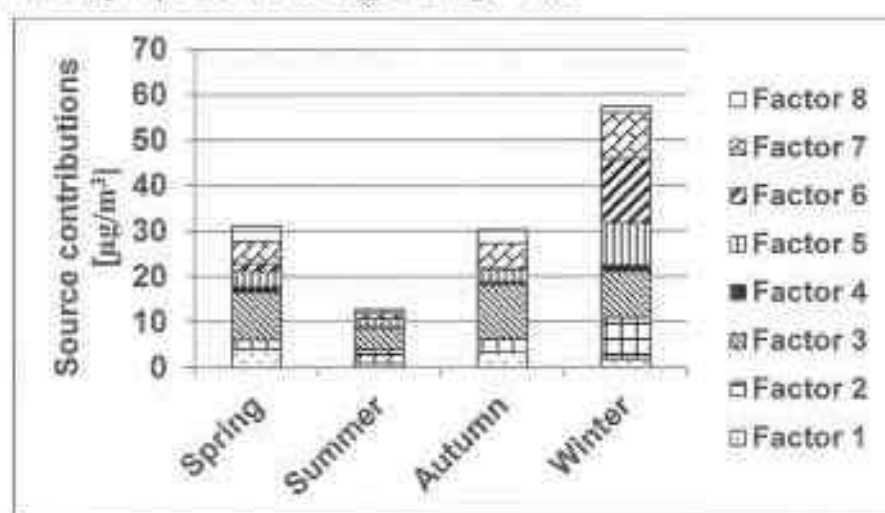
transport (Br, Pb) wynosił 37,8% a niezidentyfikowanego źródła 13%. W lecie transport (Cu, Br, Pb) wskazywał na udział wynoszący 53%, przemysł (Ca, Mn, Fe, Sr) – 18%, a niezidentyfikowane źródła na 29%.

### **Modelowanie źródeł zanieczyszczeń powietrza metodą receptorową PMF i określanie ich udziału w masie zanieczyszczeń pyłowych powietrza.**

W kolejnych pracach [IB8] i [IB9] prezentuje wyniki badań obejmujące bardziej zaawansowaną metodę receptorową do szacowania źródeł zanieczyszczeń PMF-Positive Matrix Factorization). Badania obejmują znacznie dłuższy okres pobierania próbek. Dobowe próbki frakcji PM<sub>2.5</sub> pyłów były pobierane przez cały rok 2014-2015, co trzeci dzień na stacji tła miejskiego w Krakowie. Razem zebrano i zanalizowano 194 próbki frakcji PM<sub>2.5</sub>. W pracy [IB8] wykonano analizy składu pierwiastkowego (Cl, K, Ca, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, Pb) węgla (Black Carbon) i na tej podstawie szacowano prawdopodobne źródła zanieczyszczeń stosując metodę PMF. Natomiast w pracy [IB9] rozszerzono analizy frakcji PM<sub>2.5</sub> o analizy jonów (kationów: Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>++</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i anionów: NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>). W tym opracowaniu również zastosowano metodę PMF do analizy źródeł zanieczyszczeń. Stężenie frakcji PM<sub>2.5</sub> jest ponad czterokrotnie wyższe zimą niż latem i dwukrotnie jesienią i wiosną. Tylko latem stężenie frakcji PM<sub>2.5</sub> jest poniżej wartości dopuszczalnej wynoszącej 25 µg/m<sup>3</sup>. Stężenia takich pierwiastków jak: Cl, K, Br, Pb, Cu i Zn wykazywały dużą zmienność sezonową. Wysokie stężenia Cl i K zaobserwowano zimą. Te pierwiastki mogą pochodzić ze spalania węgla i biomasy. W zależności od pory roku stosunek stężeń Cu/Zn był w zakresie 0,009-0,16. Wartość ta wynosząca 0,3 wskazywała, że Cu i Zn są indykatorami transportu (komunikacji) [46]. Stosunek Cu/Pb wynosił 0,43 wiosną i 0,46 jesienią. Natomiast latem 0,69 i bardzo niski zimą 0,28. Stosunek stężeń tych pierwiastków wskazujący na transport (komunikację) wynosi 2,3-3,0 [46]. Takie wyniki wskazują, że występuje również inne źródło ołowiu, szczególnie zimą. Wartość Pb/Br wynosiła 1,64-1,85 i pozostawała na stałym poziomie podczas wszystkich pór roku. Ca i Ti wskazywały wysokie wartości stężeń wiosną, prawdopodobnie ze względu na znaczną ilość prac budowlanych emitujących pył. Wskaźnikami przemysłu stalowego są Fe, Mn; natomiast transportu Cu, Zn i Pb [46]. Kabata Pendias podaje, że wskaźnikiem przemysłu metalurgicznego nie stalowego mogą być Cu, Zn, Pb, As, Cr, Ni, Co [3]. Wskaźnikami spalania oleju wg Kabaty Pendias są Ba, Co, Ni, V, Cr i Mn [3]. Yu wraz ze współautorami podaje K jako indykator spalania biomasy [11]. Potwierdzeniem tych informacji jest praca Viany i współautorów [18]. Wyniki modelowania receptorowego



źródeł zanieczyszczeń wraz z ich udziałem we frakcji PM<sub>2.5</sub> przedstawia rysunek 1. Metodą PMF uzyskano 8 czynników i każdemu czynnikowi przyporządkowano jedno źródło. Tabela 1 podaje czynniki z przypisanymi źródłami i ich udział we frakcji PM<sub>2.5</sub>. W poprzedniej pracy [IB7] wyniki otrzymane w latach 2012-2013 analizy PCA i MLRA dla frakcji PM<sub>2.5</sub> pokazały, że zimą udział emisji komunalnej i przemysłu wynosi 49,2%, a transportu drogowego 37,8%. W tej pracy [IB8] obejmującej lata 2014-2015 udział transportu drogowego dla frakcji PM<sub>2.5</sub> zimą jest podobny i wynosi 36,5%, natomiast emisja komunalna wynosi 25% oraz przemysł stalowy 3,4 % i przemysł metalurgiczny, nie stalowy 18% (Razem emisja komunalna i przemysł - 46,4%). W okresie letnim w poprzedniej pracy [IB7] udział transportu drogowego dla frakcji PM<sub>2.5</sub> wynosił 53% (40-60%) podczas gdy w niniejszej pracy dla frakcji PM<sub>2.5</sub> ten udział wynosi 62,9%. Udział przemysłu wynosił 18% dla frakcji PM<sub>2.5</sub> w pracy [IB7], a w [IB8] 20,3%. Podane wyniki wskazują na dużą zbieżność rezultatów uzyskanych stosując obie metody receptorowe (PCA i MLRA: PMF). Warto podkreślić, że metoda PMF jest metodą bardziej kompleksową i zawiera wyniki obejmujące cały rok, natomiast w pracy [IB7] zawarto wyniki obejmujące okresy miesięczne pobierania próbek PM<sub>2.5</sub> (miesiąc latem, miesiąc zimą). Zaobserwowano dużą sezonowość dla czynnika 6 związanego z procesami spalania węgla i biomasy wskazującym na duży udział zimą. Udział transportu drogowego był na stałym poziomie w ciągu całego roku.



Rys. 1. Udział poszczególnych czynników we frakcji PM<sub>2.5</sub> w Krakowie w 2014-2015 roku.



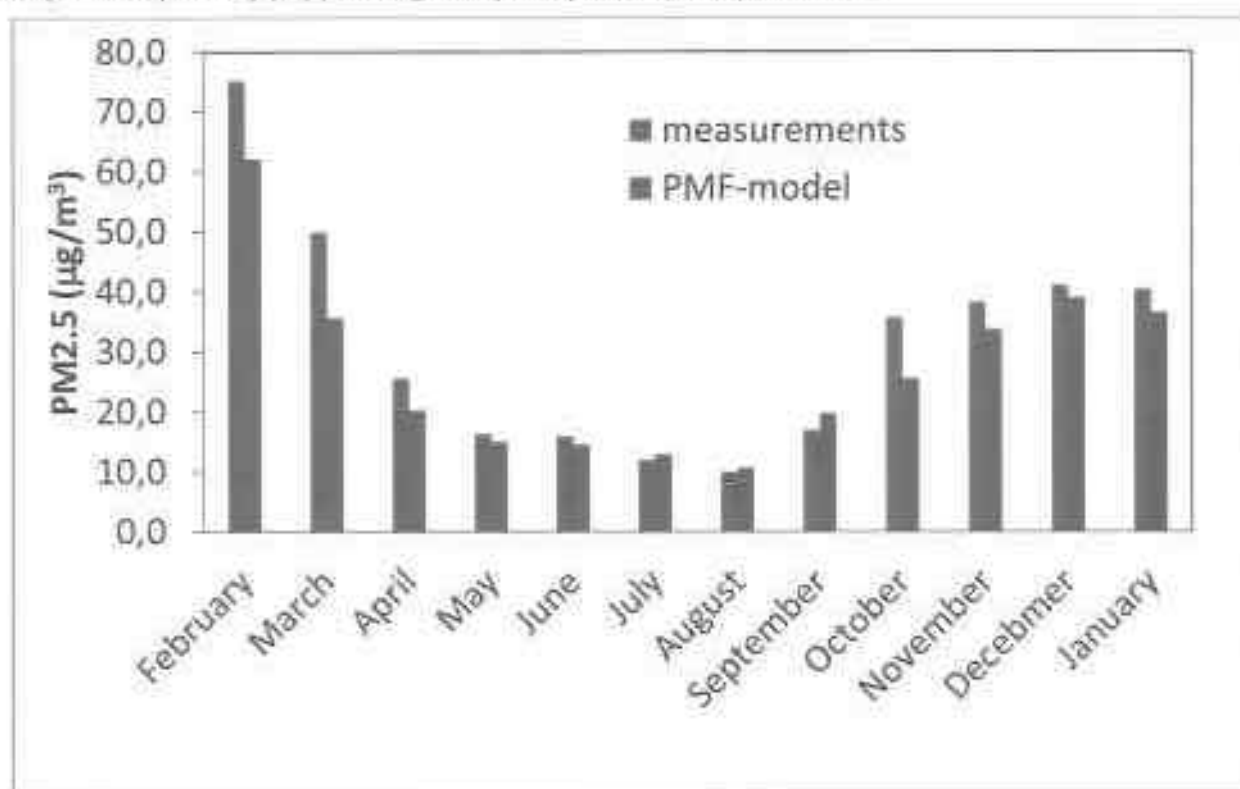
Tabela 1. Czynniki z przypisanymi źródłami i Indykatorami oraz ich udziałem we frakcji PM2.5 w Krakowie w 2014-2015 roku.

Numer czynnika	Przyporządkowane źródło	Wskaźniki	Udział źródła (%)			
			Wiosna	Lato	Jesień	Zima
1	Przemysł stalowy	Mn, Fe, Zn, Br, Pb	13	11,7	7	3,3
2	Transport (diesel)	Ni, BC, BS	6,2	24,9	9,5	15,7
3	Transport (benzyna)	Cr, Cu, Br, BC, BS	33,7	35	39	17,8
4	Unoszenie pyłu przy drodze	Cu	4	3,2	2,2	2,3
5	Prace budowlane, Gleba	Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni	10,8	13	8,5	10
6	Spalanie węgla/ biomasy	Cl, K	5	0,3	0,9	24,6
7	Przemysł metalurgiczny, nie stalowy	Zn, Br, Pb	15,7	11	18	18
8	Niezidentyfikowane źródła		11,2	5	9,9	2,4

W pracy [IB9] zamieściłam wyniki rozszerzonych badań o analizy stężeń jonów i powtórnie zastosowałam metodę PMF do modelowania źródeł zanieczyszczeń. Średnie roczne wyniki stężeń pierwiastków i jonów porównałam z danymi z innych miast europejskich i azjatyckich. Najbardziej zbliżone stężenia pierwiastków i jonów w

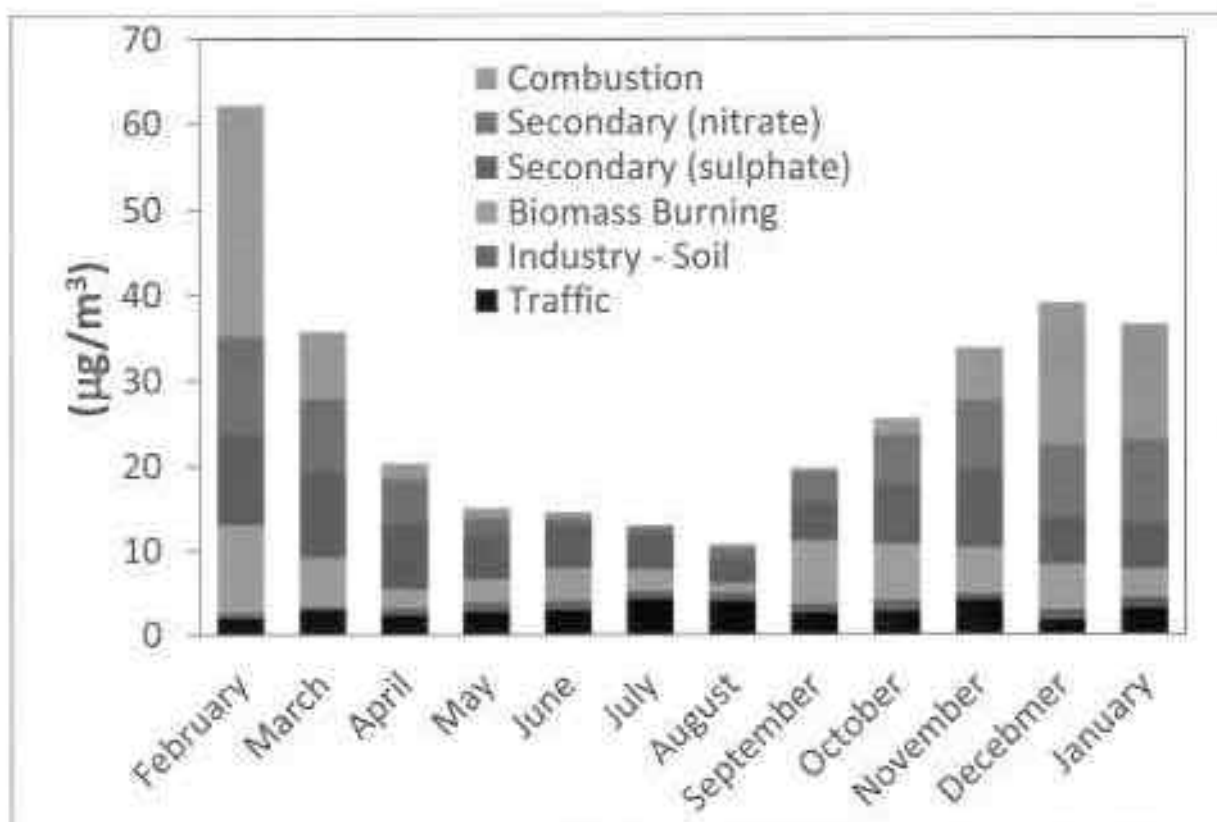
Krakowie są do tych uzyskanych dla Mediolanu. Wyjątek stanowi chlor, którego stężenie w Krakowie jest 5 razy większe niż w Mediolanie oraz o połowę mniejsze niż w Pekinie. Jony amonowe mają porównywalne stężenia w Krakowie i Mediolanie. Natomiast jony azotanowe mają większe stężenia w Mediolanie, a siarczanowe mniejsze w Mediolanie. W pracy [189] najbardziej optymalne rozwiązanie z analizy PMF pokazało 6 czynników. Dla pierwszego czynnika wskaźnikami były: Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Zn, Br, Pb, Cu. Zostały mu przypisane następujące źródła: spalanie węgla (Cl<sup>-</sup>) [32, 42], odpadów (Cu, Mn, Pb, Zn, Cl, Br) [17, 47] jak również emisje z samochodów (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu, Zn, Pb) [10]. Drugi czynnik, któremu przyporządkowano wtórne źródło azotanów (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>). Jeong wraz z współautorami podał jako identyfikatory aerozoli wtórnych azotanowych NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> [27]. Azotan amonu formowany jest z NO<sub>x</sub> emitowanych z transportu, spalania biomasy i przemysłu [26]. Azotany łączą się z amoniakiem, potasem i sodem. Trzeci czynnik (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) został zidentyfikowany jako wtórne siarczany. Tworzone jest z rolniczego pochodzenia NH<sub>4</sub><sup>+</sup> i SO<sub>2</sub> pochodzącego ze spalania węgla, biomasy i gazu naturalnego wykorzystanego dla celów przemysłowych i domowych. Aerosole wtórne mogą być rozpatrywane jako zanieczyszczenia regionalne, związki transportowane na dalekie odległości czy pochodzenia antropogenicznego. Czwarty czynnik identyfikowany przez K<sup>+</sup>, Cu, Pb, Fe związany jest ze spalaniem biomasy. Manousakas wraz z współautorami podaje identyfikatory biomasy jako K, BC [30] natomiast Almeida wraz z współautorami tylko K jako wskaźnik spalania biomasy [37]. Piąty czynnik (Cr, Fe, PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup>) zidentyfikowany został jako przemysł/ pył glebowy. Viana wraz z współautorami podaje wskaźniki Al/Si/Ca/Fe, Ti, Sr, Mg jako pył glebowy (pył miejski, uliczny) [18]. Cr i Fe pochodzą z przemysłu, szczególnie stalowy czy metalurgiczny nie stalowy obecne w Krakowie. Transport drogowy jest szóstym zidentyfikowanym źródłem. Głównymi wskaźnikami są: BC, Ti, Sr, Cu, Zn, Mn. Viana wraz z współautorami podaje C, Fe, Ba, Zn, Cu, Cr, Mn jako markery transportu drogowego [18]. Cr, Cu, Zn są rozpoznawane jako wskaźniki transportu drogowego [30]. Rysunek 2 prezentuje porównanie wyznaczonych i modelowanych wartości stężeń PM<sub>2.5</sub>. Natomiast rysunek 3 przedstawia udział poszczególnych źródeł we frakcji PM<sub>2.5</sub> dla każdego miesiąca w latach 2014-2015 w Krakowie. Wyniki wskazują, że w miesiącach zimowych dominującymi źródłami są procesy spalania i aerozole wtórne. W styczniu duży udział mają procesy spalania 27,2 µg/m<sup>3</sup>; wtórne azotany-11,4 µg/m<sup>3</sup> i wtórne siarczany -10,5 µg/m<sup>3</sup>. Latem aerozole wtórne też mają udział wskazując na obecność gazów wytwarzanych przez silniki samochodowe. W sierpniu udział wtórnych siarczanów wynosił 2,7 µg/m<sup>3</sup> (to jest 27% masy PM<sub>2.5</sub>) i wtórnych azotanów 1,4 µg/m<sup>3</sup> (to jest 14%

masy PM<sub>2.5</sub>). Duży udział siarczanów zimą wskazuje na wzrastające zużycie paliw stałych wykorzystywanych do ogrzewania domów zimą podczas stagnacyjnych warunków. Podobne rezultaty otrzymał Jeong wraz z współautorami w Edmonton [27]. Spalanie biomasy wykorzystywane jest do ogrzewania domów i w elektrociepłowniach. Udział tego źródła w sierpniu wynosi 1,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  a w styczniu 10  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Źródło związane z transportem drogowym utrzymuje się na stałym poziomie i wynosi 1,8-4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Natomiast pył z gleby i przemysł 0,5-1,2  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Podobne obserwacje mieli autorzy prac [11, 26, 27]. Jeżeli porównamy udziały poszczególnych źródeł w różnych miastach, to widać podobieństwo wyników dla Krakowa i Mediolanu. Oba miasta położone są na nizinach z pojawiającymi się mgłami, otoczone przez góry, które tworzą naturalną barierę, zabezpieczającą przed głównymi cyrkulacjami powietrza.



Rys. 2. Porównanie średnich miesięcznych wartości mierzonych i modelowanych za pomocą PMF dla frakcji PM<sub>2.5</sub> w Krakowie w latach 2014-2015.





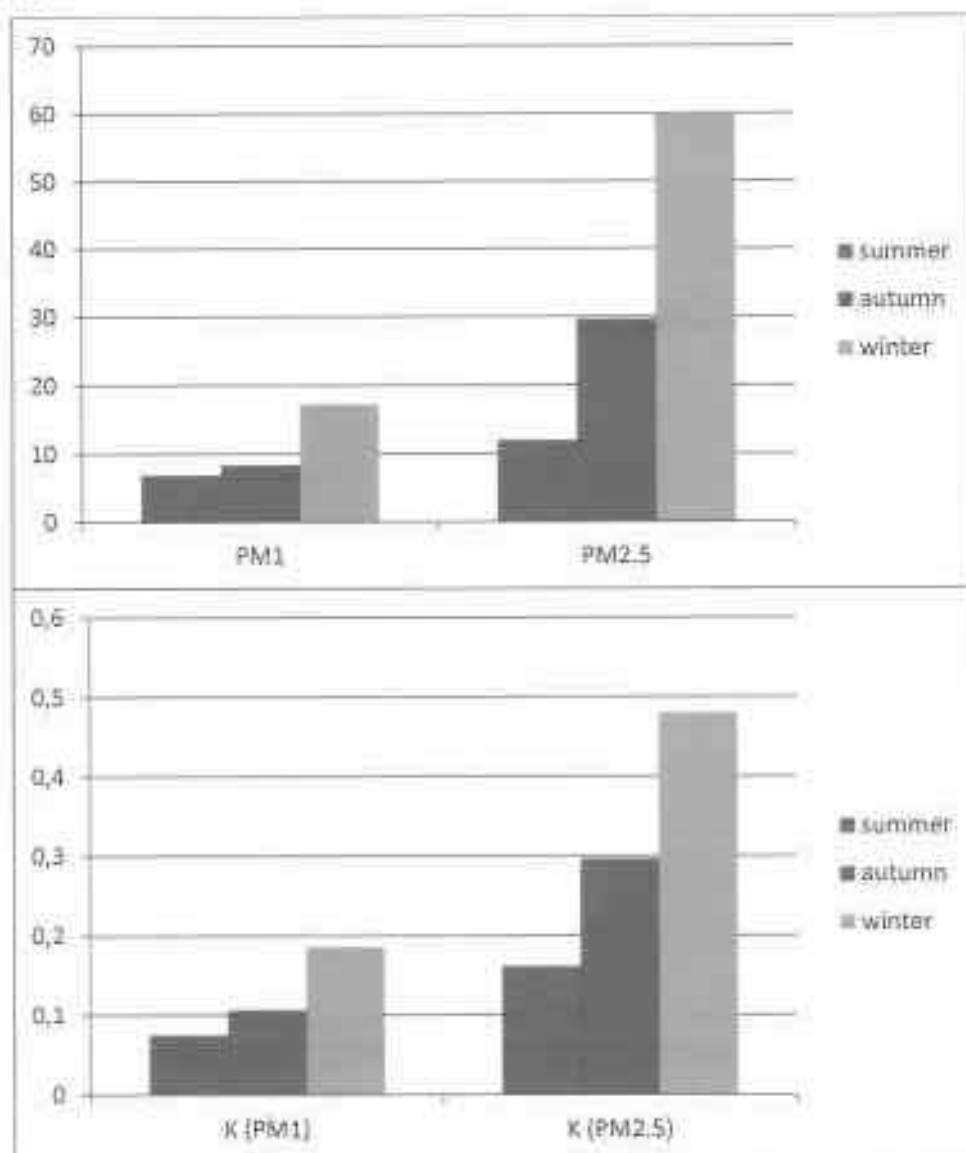
Rys. 3. Rozkład modelowanych metodą PMF źródeł we frakcji PM2.5 w Krakowie w latach 2014-2015.

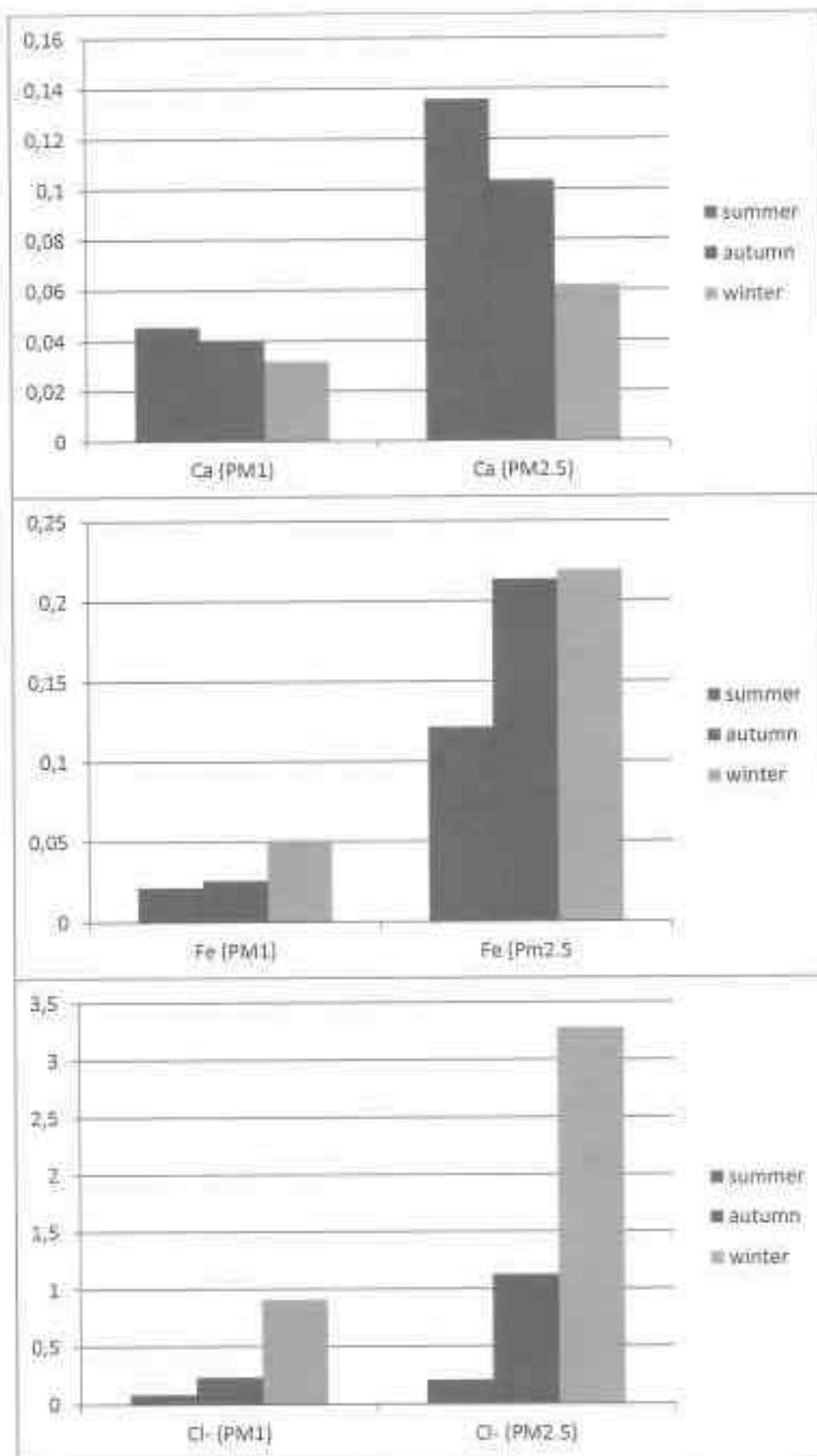
Największą zmienność sezonową wykazywały procesy spalania (od 0,17 do 27  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Zimą udział tego źródła we frakcji PM2.5 w Krakowie wynosił 40%. Spalanie biomasy i aerozole wtórne również pokazywały wysoką zmienność sezonową (w lecie 10 razy mniejszy udział niż zimą). W sezonie zimowym udział tych czterech źródeł we frakcji PM2.5 mieścił się w zakresie 88-96%, a latem 60%. Pył glebowy, przemysł i transport drogowy nie wykazywały wyraźnej zmienności sezonowej.

W kolejnej pracy [IB10] przedstawiłam zmienność sezonową stężeń PM1 i PM2.5 oraz ich składu chemicznego wraz z oszacowanymi źródłami zanieczyszczeń powietrza. Próbki PM1 i PM2.5 były pobierane od lipca 2016 do lutego 2017 roku na terenie AGH w Krakowie. Wyznaczyłam stężenia 16 pierwiastków, 8 jonów i BC dla każdej próbki. Korzystając ze stężeń zastosowałam modelowanie receptorowe PMF do określenia źródeł emisji zanieczyszczeń. Stężenia PM1 i PM2.5 były najwyższe zimą i wynosiły odpowiednio 17,3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 60  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  dla frakcji PM1 i PM2.5. Dla frakcji PM2.5 podobną wartość uzyskano w poprzedniej pracy [IB9] wynoszącą 57  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  w 2014 roku dla stacji tła miejskiego. W lecie stężenia frakcji PM1 i PM2.5 wynosiły 6,9  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 12  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . W pracy [IB9] dla frakcji PM2.5 latem otrzymano stężenie 12,7  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dla Zabrze Roguła-Kozłowska wraz z współautorami [13] otrzymałam dla PM2.5 18,44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  latem i 86,85

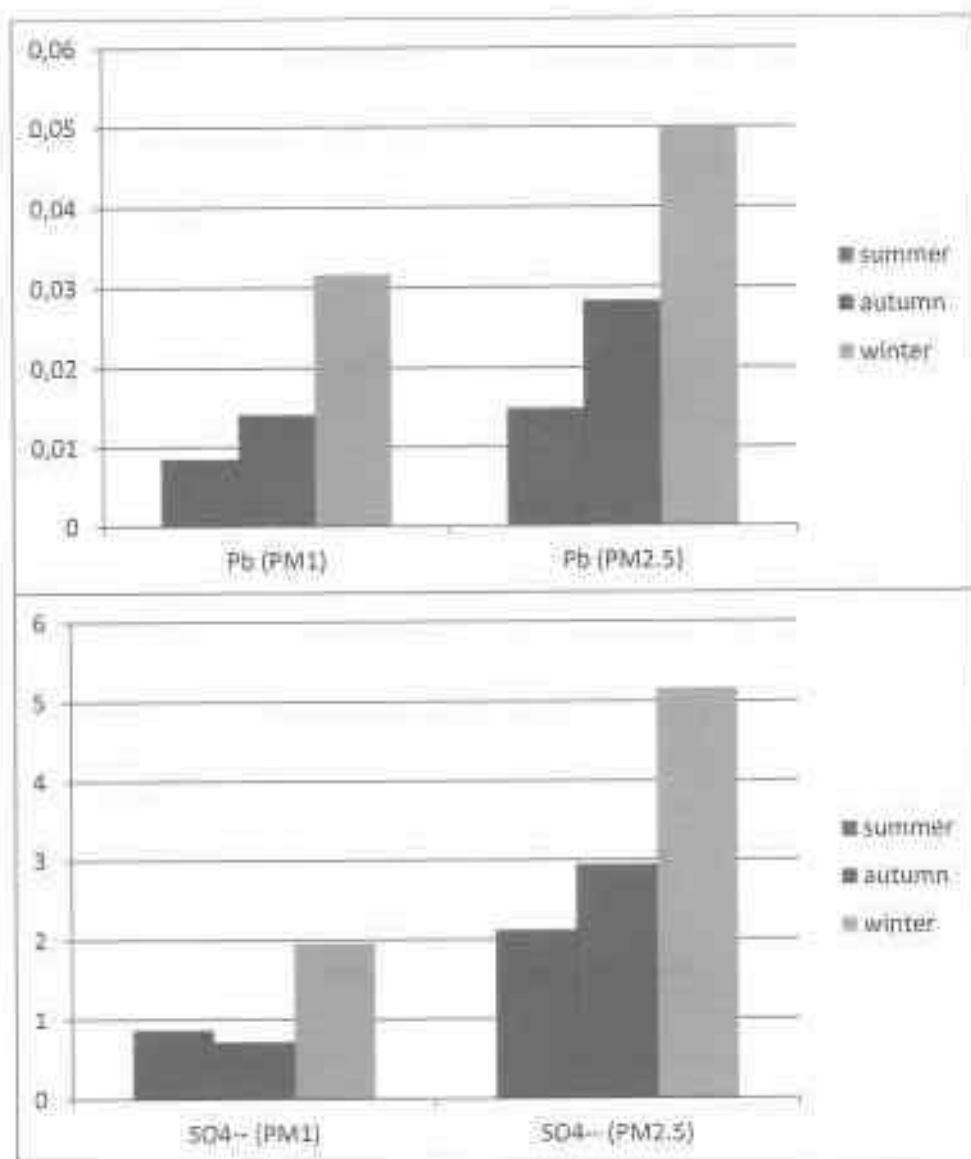


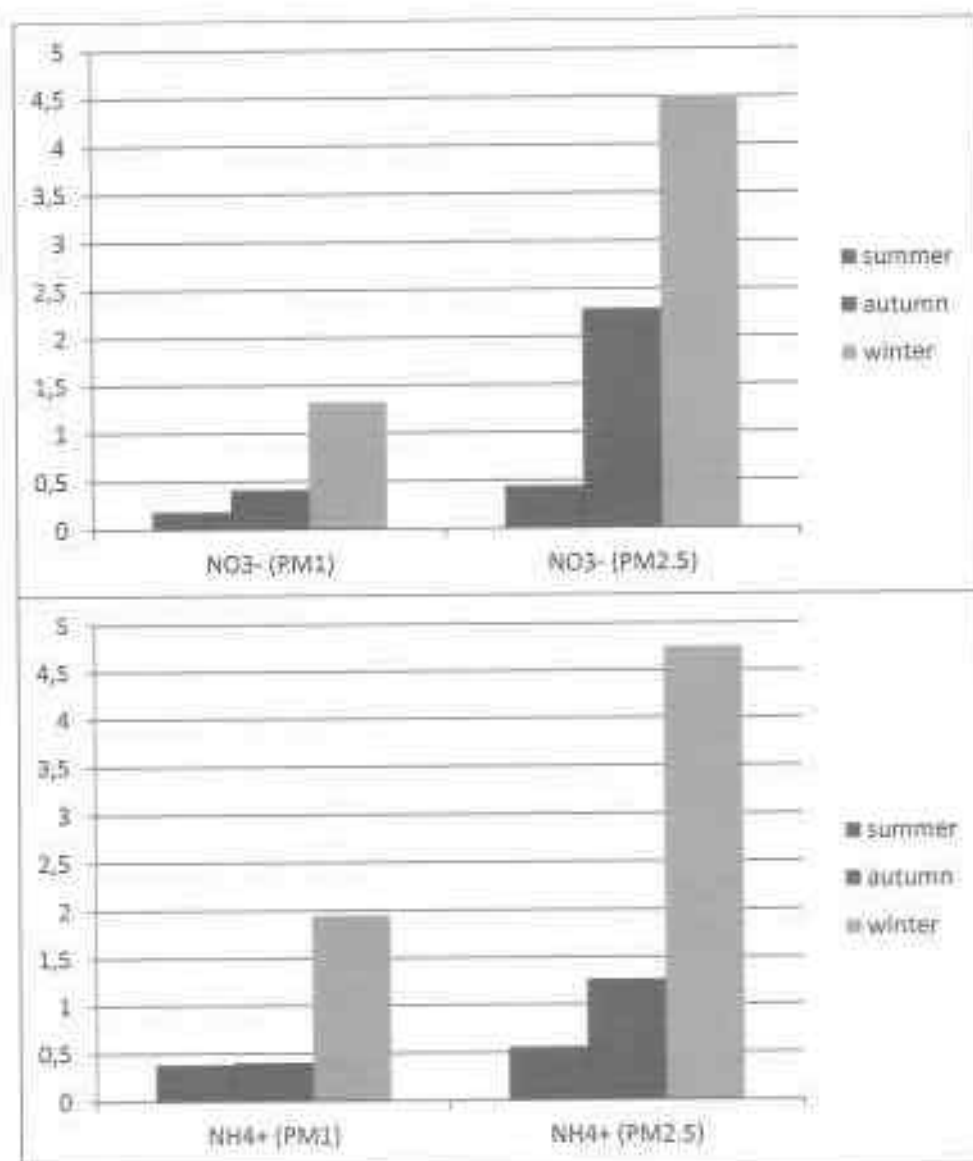
$\mu\text{g}/\text{m}^3$  zimą w 2009 roku. Rogula-Kozłowska i Klejnowski [14] opublikowali dla frakcji PM1 w Zabrze wartości  $16,66 \mu\text{g}/\text{m}^3$  latem i  $60,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zimą 2009 roku. W niniejszej pracy zaobserwowano znacznie mniejsze stężenia frakcji PM1. Udział frakcji PM1 we frakcji PM2.5 wynosił 60 % latem i 30% zimą. W moich kolejnych badaniach ten udział wynosił 60-70% wiosną 2015 i 2016 roku [IIA25]. Stężenie frakcji PM1 nieznacznie wzrastało zimą natomiast stężenie frakcji PM2.5 wzrosło znacznie zimą. Wysoka zmienność sezonowa PM jest charakterystyczna dla Polski i innych krajów Europy Centralnej gdzie produkcja energii opiera się na spalaniu paliw kopalnych, głównie węgla. Rys. 3 przedstawia stężenia wybranych pierwiastków i jonów w dwóch frakcjach PM1 i PM2.5.





*S*





Rys.4. Średnie sezonowe stężenia wybranych pierwiastków i jonów we frakcjach PM1 i PM2.5 latach 2016-2017.

Udział potasu we frakcjach PM1/PM2.5 wynosi około 36-46%. To wskazuje, że potas występuje w większej ilości we frakcji PM2.5. Ten pierwiastek jest indykatorem spalania biomasy. Stężenie Cl<sup>-</sup> zimą wynosiło 0,91  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 3,28  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  we frakcjach odpowiednio PM1 i PM2.5. Latem stężenie jonów chloru jest bardzo niskie. Wartość PM1/PM2.5 dla Cl<sup>-</sup> zimą wynosi 30%, co wskazuje, że jon ten gromadzi się głównie we frakcji PM2.5. Chlorki mogą pochodzić z domowych pieców (spalania węgla i śmieci) i/lub z posypywania zimą chodników i ulic. Stężenie NO<sub>3</sub><sup>-</sup> zimą wynosiło 1,32  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 4,5  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Latem stężenia były znacznie mniejsze 0,19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 0,44  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Wartość PM1/PM2.5 dla NO<sub>3</sub><sup>-</sup> była podobna jak dla chloru. Podobne tendencje zaobserwowano dla jonów SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> i NH<sub>4</sub><sup>+</sup>. Stężenia jonów siarczanowych wynosiły zimą 2,0  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  i 5,6  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla

frakcji PM1 i PM2.5. Natomiast latem  $0,87 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $2,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Udział  $\text{SO}_4^-$  PM1/PM2.5 wynosił 40%. Natomiast udział jonów amonowych wynosił 69% zimą i 40% latem PM1/PM2.5. Stężenie Fe wynosiło zimą  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,22 \mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Natomiast latem  $0,02 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,12 \mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Udział PM1 w PM2.5 dla Fe wynosił 20%. Co świadczy, że żelazo obecne jest głównie we frakcji PM2.5. Inną tendencję zaobserwowano dla Ca. Stężenie latem było większe niż zimą. Stężenie wynosiło latem  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$  a zimą  $0,03 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $0,06 \mu\text{g}/\text{m}^3$  odpowiednio dla frakcji PM1 i PM2.5. Udział PM1 w PM2.5 dla Ca wynosił 34% latem i 51% zimą. Wapń jest pierwiastkiem pochodzącym głównie z gleby. Stężenie BC latem wynosiło  $1,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $1,29 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla frakcji PM1 i PM2.5; natomiast zimą  $1,95 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i  $3,25 \mu\text{g}/\text{m}^3$  dla tych samych frakcji. Udział PM1 w PM2.5 dla BC wynosił latem 90% a zimą 60%. Świadczyłoby to o fakcie, że BC występuje głównie w sub-mikronowej frakcji.

Modelowanie receptorowe PMF zastosowałam dla uzyskania wspólnych źródeł obu frakcji. Tabela 2 przedstawia udziały poszczególnych źródeł.

Tabela 2. Udziały poszczególnych źródeł dla frakcji PM1 i PM2.5 dla Krakowa dla lat 2016-2017.

PM1 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Źródło	Wskaźniki	Lato	Jesień	Zima
Procesy spalania, spalanie biomasy	Cl <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BC, Br, Pb, Cu, Zn	0,19 (3%)	1,4 (17%)	4,8 (27%)
Aerozole wtórne	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BC, Cu, Fe, Br	3,4 (49%)	3,1 (37%)	11 (83%)
Transport, Gleba, Przemysł	Cu, Zn, Br, Pb, BC, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Ca, Fe	1,4 (19%)	1,7 (21%)	1,8 (10%)
Nie-zidentyfikowane		2,0 (29%)	2,2 (25%)	—
PM2.5 [ $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ]				
Źródło	Wskaźniki	Lato	Jesień	Zima
Procesy spalania, spalanie biomasy	Cl <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , BC, Cu, Zn, Br, Pb, K	0,85 (8%)	9,2 (31%)	31 (53%)
Aerozole wtórne	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , BC, K, Fe, Cu	7,1 (57%)	8,5 (29%)	17 (28%)
Transport, Gleba, Przemysł	Cu, Zn, BC, Pb, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ca, Fe, K	4,7 (37%)	7,9 (27%)	7,0 (12%)
Nie-zidentyfikowane		—	4,1 (13%)	4,3 (7%)

Pierwszemu czynnikowi zostało przyporządkowane źródło emisji związane z procesami spalania. Wskaźnikami były Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Br, Pb, Cu, Zn, BC dla frakcji PM2.5. Dla frakcji PM1 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> nie był obecny jako identyfikator. Podobne identyfikatory

znaleziono w poprzedniej pracy [IB9] dla frakcji PM2.5. We frakcji PM1 Cl<sup>-</sup> koreluje z Zn, Br, Pb. We frakcji PM2.5 SO<sub>4</sub><sup>-</sup> silnie koreluje z Br, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup> koreluje z Zn, Br, Pb. Drugi czynnik został zidentyfikowany jako aerozole wtórne (siarczany i azotany). Głównymi identyfikatorami były: SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, oraz BC, Ca, Fe, Br. W tej pracy siarczany i azotany wystąpiły jako wspólne źródło (jeden czynnik), w poprzedniej pracy [IB9] dla frakcji PM2.5 były rozdzielone. Warto zauważyć, że w pracy [IB9] zawarto wyniki pochodzące ze stacji tła miejskiego. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> koreluje z Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Br dla obu badanych frakcji. Trzeci czynnik zawiera trzy prawdopodobne źródła emisji: transport drogowy dla którego identyfikatorami były NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, BC, Br, Pb, Cu, Zn; przemysł dla którego identyfikatorami były: Fe, Ca, Zn, Pb oraz pył z gleby z identyfikatorami takimi jak Ca i Fe. Pb koreluje z BC, K, Cu, Br, Rb dla obu frakcji. Zn koreluje z Fe, Cl<sup>-</sup> dla obu frakcji. BC koreluje z Cl<sup>-</sup>, Zn, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Cu dla obu frakcji.

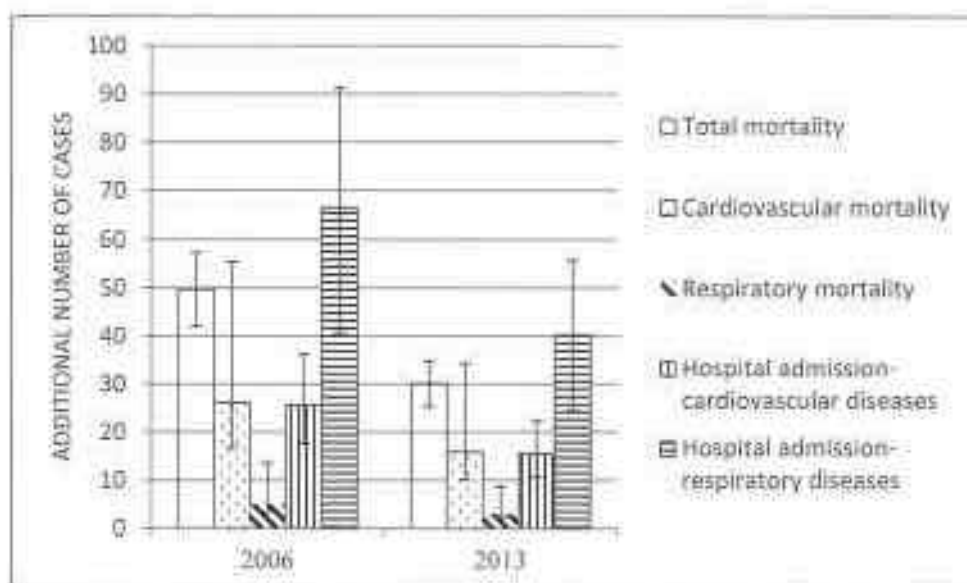
Sezonowy udział zidentyfikowanych źródeł do masy frakcji PM1 był inny niż do masy frakcji PM2.5 ze względu na inne pochodzenie i czasy unoszenia obu frakcji. Procesy spalania latem miały bardzo mały udział, jesienią rosły by zimą osiągnąć największą wartość odpowiednio 4,8 µg/m<sup>3</sup> dla frakcji PM1 co stanowiło 27% jej masy i 31 µg/m<sup>3</sup> dla frakcji PM2.5 co stanowiło 53% jej masy. To źródło związane jest ze spalaniem niskiej jakości węgla (sadza, związki siarki, chlor, krzem, pierwiastki śladowe), odpadów (komunalne, guma, plastik) w słabo wydajnych starych domowych piecach i spalania biomasy. Stężenie aerozoli wtórnych we frakcji PM1 było równe 3,4 µg/m<sup>3</sup> w lecie, 3,1 µg/m<sup>3</sup> jesienią i 11 µg/m<sup>3</sup> zimą. Udział zimą był największy 63% później latem 49% i jesienią 37% frakcji PM1. Natomiast dla frakcji PM2.5 stężenie aerozoli wtórnych wynosiło 7,1 µg/m<sup>3</sup> latem, 8,5 µg/m<sup>3</sup> jesienią i 17 µg/m<sup>3</sup> zimą. Udział aerozoli wtórnych we frakcji PM2.5 wynosił odpowiednio latem 59%, jesienią 29% i zimą 27%. Wyższe wartości udziałów aerozoli wtórnych we frakcji PM2.5 latem wskazują na intensywniejsze przemiany gazowych prekursorów latem niż zimą. Dla frakcji PM1 taką samą tendencję zaobserwowano dla Zabrza i Birmingham. Natomiast latem dla frakcji PM2.5 udział aerozoli wtórnych wynosił dla Zabrza 23,3% [13, 14], dla Helsinek 39,3 %, dla Aten 41,4% [48]. Podobnie zimą dla Zabrza 15,9% [13,14], dla Duisburg 39,5%, dla Pragi 34%, Amsterdamu 39% [48]. Średnia roczna dla Zurichu wynosiła 45% [49] i Barcelony 30% [50]. Otrzymane wyniki wskazują na mniejszy udział aerozoli wtórnych w Krakowie niż w innych miastach europejskich. Aerozole te pochodzą z przetworzenia SO<sub>2</sub> i NO<sub>x</sub>. SO<sub>2</sub> jest utleniany do SO<sub>3</sub> lub ciekłych jonów SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, a potem neutralizowane do (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lub NH<sub>4</sub>HSO<sub>4</sub>. Natomiast NO<sub>x</sub> jest fotochemicznie utleniany do HNO<sub>3</sub> a następnie NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. Wartość stosunku ekwiwalentnego stężenia (NH<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>-</sup> + NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) jest

równy 1,08 w lecie i 1,74 zimą dla frakcji PM1. Oznacza to, że ilość  $\text{NH}_4$  jest wystarczająca do zneutralizowania  $\text{H}_2\text{SO}_4$  i  $\text{HNO}_3$ . Dla frakcji PM2.5 stosunek ten wynosi 0,61 latem i 1,46 zimą. Oznacza to, że siarczany i azotany są zimą w pełni zneutralizowane przez amoniak. Natomiast latem warunki nie sprzyjają tworzeniu się  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  w powietrzu. Inne związki latem mogą się tworzyć takie jak  $\text{NaNO}_3$  czy  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ . Latem dla frakcji PM2.5 wartość  $\text{NH}_4/\text{SO}_4$  wynosiła 0,71 a zimą 2,45. Latem siarczany są tylko częściowo neutralizowane we frakcji PM2.5. Przy niskich stężeniach  $\text{NH}_3$  neutralizacja kwasu siarkowego przez amoniak jest faworyzowana ponad tworzenie azotanu amonu. Zachodzi reakcja amoniaku z kwasem azotowym. Kolejny czynnik opisujący trzy źródła wykazywał podobne stężenie we wszystkich sezonach. Stężenie we frakcji PM1 wynosiło  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  latem,  $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  jesienią i  $1,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zimą. Natomiast we frakcji PM2.5 stężenie było następujące  $4,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  latem,  $7,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  jesienią i  $7,0 \mu\text{g}/\text{m}^3$  zimą. Wartości procentowe wynoszą 37% latem; 27% jesienią i 12% zimą frakcji PM2.5. Wartość stosunku PM1/PM2.5 dla źródła związanego z procesami spalania wynosiła 15% we wszystkich badanych porach roku. Dla trzeciego czynnika wartość ta wynosiła 20-30% dla wszystkich badanych sezonów. Natomiast dla aerozoli wtórnych PM1/PM2.5 wyniosło zimą 65%, latem 48% a jesienią 35%. Podsumowując za pomocą modelowania PMF uzyskano trzy czynniki, którym przyporządkowano odpowiednie źródła zanieczyszczeń. Zimą udział procesów spalania i aerozoli wtórnych wynosił 90% we frakcji PM1 i 81% we frakcji PM2.5. Latem procesy spalania to 3-6% w obu frakcjach. Latem udział aerozoli wtórnych wynosił 50% dla obu frakcji. Transport, przemysł i pył glebowy nie wykazywały tendencji do zmian sezonowych ich udziału.

### **Skutki zdrowotne zanieczyszczeń pyłowych powietrza**

W pracy [B6] określiłam za pomocą programu AirQ (Air Quality) opracowanego przez WHO wpływ na zdrowie ludzi w Krakowie poddanych ekspozycji na dane zanieczyszczenie (opierając się na stężeniach samych zanieczyszczeń pyłowych PM10, PM2.5,  $\text{NO}_x$  i  $\text{SO}_2$ ). Stężenia zanieczyszczeń pobrano ze strony WIOS w Krakowie. Badania obejmowały lata od 2005 do 2013. Całkowita śmiertelność spowodowana ekspozycją na PM10 w 2005 roku wynosiła 41 przedwczesnych przypadków śmierci na 100 000 mieszkańców i spadła w 2013 do 30,1 przedwczesnych przypadków śmierci na 100 000 mieszkańców. Rysunek 4 przedstawia porównawcze wyniki obliczonych skutków wpływu na zdrowie mieszkańców Krakowa poddanych ekspozycji na frakcje PM10.





Rys. 5. Porównawcze wyniki skutków zdrowotnych dla mieszkańców Krakowa poddanych ekspozycji na frakcje PM<sub>10</sub> (liczba przypadków na 100 000 mieszkańców).

Najwięcej przypadków zanotowano w 2006 a najmniej w 2013 roku. Liczba przypadków w 2013 roku była dwukrotnie mniejsza niż w 2006 roku. Śmiertelność z powodu chorób sercowo-naczyniowych osiągnęła wartość 50% całkowitej śmiertelności w latach 2006 i 2013. Natomiast śmiertelność spowodowana chorobami układu oddechowego osiągnęła wartość 10% całkowitej śmiertelności. Oszacowana śmiertelność z powodu chorób sercowo-naczyniowych była porównywalna z ilością przypadków wizyt w szpitalu z powodu chorób sercowo-naczyniowych. Podczas gdy ilość wizyt z powodu chorób układu oddechowego była 13 razy większa niż liczba przypadków śmiertelnych z tego powodu. Podobne obliczenia wykonano dla kilku miast we Włoszech, gdzie otrzymano dla większości miast niższe wartości śmiertelności całkowitej niż dla Krakowa. Jedynie dla Mediolanu wartości całkowitej śmiertelności przewyższały te dla Krakowa [51].

## Podsumowanie

W zanieczyszczeniach pyłowych powietrza wykryto następujące pierwiastki: Cl, K, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Br, Rb, Sr, As, i Pb. Stężenia tych pierwiastków zostały wyznaczone metodą fluorescencji rentgenowskiej.

Porównanie stężeń pierwiastków we frakcji PM<sub>10</sub> zanieczyszczeń pyłowych pobranych na stacji przemysłowej i obszaru mieszkalnego wskazywały na różnice stężeń wielu pierwiastków. Stężenia Ti, Br, Pb i Cu miały wartości podobne dla obu lokalizacji. Stężenia K, Ca i Zn były dwukrotnie wyższe dla Nowej Huty, stężenia Cr, Mn trzykrotnie,

a dla Fe aż czterokrotnie wyższe wartości stężeń zaobserwowano dla Nowej Huty w porównaniu do Krowodrzy. Wartości stężeń pierwiastków w PM10 są wysokie, ale nie przekraczają wartości dopuszczalnych podanych przez Ministerstwo Środowiska. Zastosowane metody statystyczne PCA i MLRA sugerują, że głównymi źródłami frakcji PM10 zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Krakowie są procesy spalania węgla, transport, przemysł oraz aerozole wtórne (głównie w Nowej Hucie).

Sezonowe porównanie stężeń pierwiastków we frakcji PM10 oraz PM2.5 wskazywało na wysokie stężenia Cl i K, Br i Pb zimą.

Na podstawie badań PCA i MLRA w 2011 i 2012 (dla próbek PM2.5 z terenu AGH) stwierdzono, że zimą czynnik odpowiedzialny za emisję komunalną i przemysł charakteryzowały pierwiastki K, Ca, Fe, Zn, Sr i jego średni udział wynosił 49,1%. Udział drugiego czynnika odpowiedzialnego za transport (Br, Pb) wynosił 37,8% a niezidentyfikowanego źródła 13%. W lecie transport (Cu, Br, Pb) wskazywał na udział wynoszący 53%, przemysł (Ca, Mn, Fe, Sr) – 18%, a niezidentyfikowane źródła na 29%.

W pracy obejmującej badania wykonane w latach 2014-2015 (dla próbek PM2.5 pobranych na stacji tła miejskiego) i modelowanie metodą PMF udział transportu drogowego dla frakcji PM2.5 zimą jest podobny i wynosi 36,5%, natomiast emisja komunalna wynosi 25% oraz przemysł stalowy 3,4 % i przemysł metalurgiczny, nie stalowy 18% (Razem emisja komunalna i przemysł - 46,4%). W okresie letnim dla frakcji PM2.5 udział transportu wynosi 62,9%. Udział przemysłu wynosił 20,3% dla frakcji PM2.5. Podane wyniki wskazują na dużą zbieżność rezultatów uzyskanych stosując obie metody receptorowe (PCA i MLRA: PMF). Warto podkreślić, że metoda PMF jest metodą bardziej kompleksową i zawiera wyniki obejmujące cały rok, natomiast w pracy [187] zawarto wyniki obejmujące okresy miesięczne pobierania próbek PM2.5 (miesiąc latem, miesiąc zimą). Zaobserwowano dużą sezonowość dla czynnika 6 związanego z procesami spalania węgla i biomasy wskazującym na duży udział zimą. Udział transportu drogowego był na stałym poziomie w ciągu całego roku.

Kolejne podejście w metodzie PMF obejmowało uwzględnienie wyników analizy składu jonowego. Wyniki po uwzględnieniu jonów wskazują, że w miesiącach zimowych dominującymi źródłami są procesy spalania i aerozole wtórne. W styczniu duży udział mają procesy spalania  $27,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ; wtórne azotany  $11,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  i wtórne siarczany  $10,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Latem aerozole wtórne też mają udział wskazując na obecność gazów wytwarzanych przez silniki samochodowe. W sierpniu udział wtórnych siarczanów wynosił  $2,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (to jest 27% masy PM2.5) i wtórnych azotanów  $1,4 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (to jest 14%

masy PM<sub>2.5</sub>). Duży udział siarczanów zimą wskazuje na wzrastające zużycie paliw stałych wykorzystywanych do ogrzewania domów zimą podczas stagnacyjnych warunków. Największą zmienność sezonową wykazywały procesy spalania (od 0,17 do 27 µg/m<sup>3</sup>). Zimą udział tego źródła we frakcji PM<sub>2.5</sub> w Krakowie wynosił 40%. Spalanie biomasy i aerozole wtórne również pokazywały wysoką zmienność sezonową (w lecie 10 razy mniejszy udział niż zimą). W sezonie zimowym udział tych czterech źródeł we frakcji PM<sub>2.5</sub> mieścił się w zakresie 88-96%, a latem 60%. Pył glebowy, przemysł i transport drogowy nie wykazywały wyraźnej zmienności sezonowej.

Podsumowując wyniki badań dwóch frakcji PM<sub>2.5</sub> i PM<sub>1</sub> w latach 2016-2017 za pomocą modelowania PMF uzyskano trzy czynniki, którym przyporządkowano odpowiednie źródła zanieczyszczeń. Zimą udział procesów spalania i aerozoli wtórnych wynosił 80% we frakcji PM<sub>1</sub> i 81% we frakcji PM<sub>2.5</sub>. Latem procesy spalania to 3-6% w obu frakcjach. Latem udział aerozoli wtórnych wynosił 50% dla obu frakcji. Transport, przemysł i pył glebowy nie wykazywały tendencji do zmian sezonowych ich udziału.

Kategorie i udziały źródeł wyznaczone dla próbek pobranych w 2014-2015 i 2016-2017 są zbieżne. Nie przypisano udziałom źródeł niepewności pomiarowych, ale stanowią one rozrzut wyników w okresie pomiarowym i zależą od wielu czynników. Zależą one między innymi od warunków meteorologicznych: prędkości wiatru, kierunku wiatru, wilgotności, temperatury otoczenia oraz wielkości emisji poszczególnych źródeł w danym dniu pomiarowym.

## Plany badawcze:

Charakterystyka fizyko-chemiczna oraz modelowanie frakcji PM<sub>10</sub> dla dwóch wybranych stacji monitoringu w Krakowie (stacja transportu samochodowego i obszar zabudowy mieszkalnej).

Rozszerzenie analiz wszystkich frakcji o analizy węgla organicznego, nieorganicznego oraz izotopu C-14. Uwzględnienie wymienionych składników w receptorowym modelowaniu PMF.

Zastosowanie modelowania bilansu masy (Chemical Mass Balance).

## Literatura

1. Health risks of particulate matter from long range transboundary air pollution, WHO, 2006, World Health Organization, Regional Office for Europe, Copenhagen.
2. Air Quality in Europe-2014 report EEA Report No. 5/2014, European Environment Agency EEA, Copenhagen.

3. Kabata-Pendias A, Pendias H (1999) Biogeochemistry of trace elements. PWN, Warsaw (In Polish)
4. Directive 2008/50/EC of the European Parliament and of the Council of 21 May 2008.
5. Directive 2004/107/EC of the European Parliament and of the Council of December 2004. Official Journal of the European Union 2004.
6. Dziennik Ustaw 2012 nr 0 poz. 1031. (2012. Sierpień 24). Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 24 sierpnia 2012 r. w sprawie poziomów niektórych substancji w powietrzu.
7. Moreno T., Querol X., Alastuey A., Viana M., Salvador P., de la Campa A.S., Artinano B., de la Rosa J., Gibbons W. (2006) Variations in atmospheric PM trace metal content in Spanish towns: illustrating the chemical complexity of the inorganic urban aerosol cocktail. *Atmos. Environ.* 40: 6791-6803. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2006.05.074.
8. Cuccia E., Massabo D., Ariola V., Bove M.C., Fermo P., Piazzalunga A., Prati P. (2013) Size-resolved comprehensive characterization of airborne particulate matter. *Atmos. Environ.* 67: 14-26. DOI: 10.1016/j.atmosenv.2012.10.045.
9. Samek L., Zwodzia A., Sowka I. (2013). Chemical Characterization and Source Identification of Particulate Matter PM10 in Rural and Urban Site in Poland. *EPE* 39(4): 91-103.
10. Rogula-Kozłowska W., Błaszczak B., Klejnowski K. 2011. Concentrations of PM2.5, PM2.5-10 and PM-related elements at two heights in urban background area in Zabrze (Poland). *Archives of Environmental Protection* 37: no2, 31-47.
11. Yu L., Wang G., Zhang R., Zhang L., Song Y., Wu B., Li X., An K., Chu J. (2013) Characterization and Source Apportionment of PM2.5 in an Urban Environment in Beijing. *Aerosol and Air Quality Research* 13: 574-583. doi:10.4209/aaqr.2012.07.0192
12. Terrouche A, Ali-Khodja H, Kammouche A, Bouziane M, Derradji A, Charron A (2016) Identification of sources of atmospheric particulate matter and trace metals in Constantine, Algeria. *Air Qual Atmos Health* 9:69-82. Doi:10.1007/s11869-014-0308-1
13. Rogula-Kozłowska W., Klejnowski K., Rogula-Kopiec P., Mathews B., Szopa S. 2012. A Study on the seasonal Mass Closure of Ambient Fine and Coarse dusts in Zabrze, Poland. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 88, 722-729. DOI 10.1007/s00128-012-0533-y.
14. Rogula Kozłowska W. and Klejnowski K. 2013. Submicrometer Aerosol in Rural and Urban Backgrounds in Southern Poland: Primary and secondary Components of PM1. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 90, 103-109. DOI 10.1007/s00128-012-0868-4.
15. Zhang N, Han B, He F, Xu J, Niu C, Zhou J, Kong S, Bai Z, Xu H (2015) Characterization, health risk of heavy metals, and source apportionment of atmospheric PM<sub>2.5</sub> to children in summer and winter: an exposure panel study in Tianjin, China. *Air Qual Atmos Health* 8:347-357. Doi:10.1007/s11869-014-0289-0
16. Querol X, Viana M, Alastuey A, Amato F, Moreno T, Castillo S, Pey J, de la Rosa J, Sanchez de la Campa S, Artinano B, Salvador P, Garcia Dos Santos S, Fernandez-Patier R, Moreno-Grau S, Negral L, Minguillon MC, Monfort E, Gil Ji, Inza A, Ortega LA, Santamaria JM, Zabalza J (2007) Source origin of trace elements in PM from regional background, urban and industrial sites of Spain. *Atmos Environ* 41:7219-7231. doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.022
17. Vallius M., Janssen N.A.H., Heinrich J., Hoek G., Ruuskanen J., Cyrus J., Van Grieken R., Hartog J.J., Kreyling W.G., Pekkanen J. 2005. Sources and elemental composition of ambient PM<sub>2.5</sub> in three European cities. *Sci. Total Environ.* 337, 147-162. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.06.018.
18. Viana M, Kuhnbusch TAJ, Querol X, Alastuey A, Harrison RM, Hopke PK, Winwarter W, Vallius M, Szidat S, Prevot ASH, Hueglin C, Bloemen H, Wahlin P, Vecchi R, Miranda AJ, Kasper-Giebl A, Maenhaut W, Hiltzberger R 2008. Source apportionment of particulate matter in Europe: A review of methods and results. *Aerosol Sci.* 39, 827-849. Doi:10.1016/j.jaerosci.2008.05.007.
19. Wang J., Hu Z., Chen Y., Chen Z., Xu S. 2013. Contamination characteristics and possible sources of PM10 and PM2.5 in different functional areas of Shanghai, China. *Atmos. Environ.* 66, 221-229.
20. Junninen H., Monster J., Rey M., Cancelinha J., Douglas K., Duane M., Forcina V., Müller A., Lagler F., Marelli L., Borowiak A., Niedzialek J., Paradiz B., Mira-Salama D., Jimenez J., Hansen U., Astorga C., Stanczyk K., Viana M., Querol X., Duvall R., Norris G., Tsakovski S., Wahlin P., Horak J., Larsen B.R., 2009. Quantifying the impact of Residential heating on the urban air quality in a typical European coal combustion region. *Environ. Sci. Technol.* 43, 7964-7970. doi: 10.1021/es8032082.
21. Silva R.A., West J.J., Zhang Y., Arienberg S.C., Lamarque J.F., Shindell D.T., et al. 2013: Global premature mortality due to anthropogenic outdoor air pollution and the contribution of past climate change. *Environ. Res. Lett.* 8, 034005(11pp). DOI:10.1088/1748-9326/8/3/034005.
22. Puett R.C., Hart J.E., Yanosky J.D., Spiegelman D., Wang M., Fisher J.A., et al. 2014. Particulate matter air pollution exposure, distance to road, and incident lung cancer in the nurses' health study cohort. *Environ. Health Persp.* 122(9): 926-932. Doi: 10.1289/ehp.1307490.

23. Ramgolam, K., et al. *Proinflammatory effect of fine and ultrafine particulate matter using size resolved urban aerosols from Paris*. *Chemosphere*, 2008. **72**(9): p. 1340-1348.
24. Wilson, W.E. and Suh, H.H. *Fine Particles and Coarse Particles: Concentration Relationships Relevant to Epidemiologic Studies*. *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1997. **47**(12): p. 1238-1249.
25. Kim J.J., Smorodinsky S., Lipsett M., Singer BC, Hodgson AT, Ostro B (2004) Traffic-related air pollution near busy roads: the East Bay Children's Respiratory Health Study. *Am J Resp Crit Care* 170:520-526.
26. Amato F., Alastuey A., Karanasiou A., Lucarelli F., Nava S., Calzolari G., Severi M., Becagli S., Gianelle V.L., Colombi C., Alves C., Custodio D., Nunes T., Cerqueira M., Pio C., Eleftheriadis K., Diapouli E., Reche C., Minguillon C., Manousakas M.I., Maggos T., Vratolis S., Harrison R.M., Querol X. 2016. AIRUSE-LIVE+: a harmonized PM speciation and source apportionment in five southern European cities. *Atmos. Chem. Phys.* 16, 3289-3309. DOI:10.5194/acp-16-3289-2016.
27. Jaong C.H., McGuire M.L., Herold D., Dann T., Dabek-Zlotoszyńska E., Wang D., Ding L., Celio V., Mathieu D., Evans G. 2011. Receptor model based identification of PM<sub>2.5</sub> sources in Canadian cities. *Atmos. Poll. Research* 2, 158-171. Doi 10.5094/APR.2011.021.
28. Karagulian F., Bellis C. 2012. Enhancing source apportionment with receptor models to foster the air quality directive implementation. *Int. J. Environment and Pollution*, Vol. 50, Nos. 1/2/3/4.
29. Karagulian F., Bellis C.A., Dora C.F.C., Pruss-Ustun A.M., Bonjour S., Adair-Rohani H., Amann M. 2015. Contributions to cities ambient particulate matter (PM): A systematic review of local source contributions at global level. *Atmos. Environ.* 120, 475-483. Doi: 10.1016/j.atmosenv.2015.08.087.
30. Manousakas M., Diapouli E., Papaefthymiou H., Migliori A., Karydas A.G., Padill-Alvarez R., Bogovac M., Kaiser R.B., Jaksic M., Bogdanovic-Radovic I., Eleftheriadis K. 2015. Source apportionment by PMF on elemental concentrations obtained by PIXE analysis of PM<sub>10</sub> samples collected at the vicinity of lignite power plants and mines in Megalopolis Greece. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, 349, 114-124. Doi:10.1016/j.nimb.2015.02.037.
31. Manousakas M., Papaefthymiou H., Diapouli E., Migliori A., Karydas A.G., Bogdanovic-Radovic I., Eleftheriadis K. 2017. Assessment of PM<sub>2.5</sub> sources and their corresponding level of uncertainty in a coastal urban area using EPA PMF 5.0 enhanced diagnostics. *Science of the Total Environment* 574, 155-164. Doi:10.1016/j.scitotenv.2016.09.047.
32. Thurston G.D., Spengler J.D.; "A quantitative assessment of source contributions to inhalable particulate matter pollution in Metropolitan Boston", *Atmospheric Environment* 19(1985) 9-25.
33. Thurston G.D., Spengler J.D.; "A Multivariate Assessment of Meteorological Influences on Inhalable Particle Source Impacts", *Journal of Climate and Applied Meteorology* 24(1985)1245-1256.
34. Song Y., Xie S., Zhang Y., Zeng L., Salmon L.G., Zheng M.; "Source Apportionment of PM<sub>2.5</sub> in Beijing using Principal Component Analysis/ Absolute Principal Component scores and UNMIX", *Science of the Total Environment* 372(2006) 278-286.
35. Almeida S.M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso M.A.; "Approaching PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>2.5-10</sub> Source Apportionment by Mass Balance Analysis, Principal Component Analysis and Particle Size Distribution"; *Science of the Total Environment* 368( 2006) 663-674.
36. Pandolfi M., Viana M., Minguillon M.C., Querol X., Alastuey A., Amato F., Celades I., Escrig A., Monfort E.; "Receptor Models Application to Multi-year Ambient PM<sub>10</sub> Measurements in an Industrialized Ceramic Area, Comparison of Source Apportionment Results" *Atmospheric Environment* 42(2008)9007-9017.
37. Almeida M., Pio C.A., Freitas M.C., Reis M.A., Trancoso M.A.; "Source apportionment of fine and coarse particulate matter in sub-urban area at Western European Coast"; *Atmospheric Environment* 39(2005)3127-3138.
38. Almeida S.M., Reis M.A., Freitas M.C., Pio C.A.; "Quality assurance in elemental analysis of airborne particles"; *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* 207(434-446).
39. E. Handi, D. Voutsas, C. Samara; "Chemical characterization and source identification/apportionment of fine and coarse particles in Thessaloniki, Greece"; *Atmospheric Environment* 36(2002)949-961.
40. Hasheminassab S., Daher N., Ostro B.D., Sionas C.; "Long Term Source Apportionment of Ambient Fine Particulate Matter (PM<sub>2.5</sub>) in the Los Angeles Basin: A Focus on Emissions Reduction from Vehicular Sources"; *Environmental pollution* 193(2014) 64-64.
41. Callen M.S., Iturmendi A., Lopez J. M.; "Source Apportionment of Atmospheric PM<sub>2.5</sub> Bound Polycyclic Aromatic Hydrocarbons by a PMF receptor Model: Assessment of Potential risk for human Health"; *environmental pollution* 195(2014) 167-177.
42. Paatero P., Tapper U.; "Positive Matrix Factorization: non negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values"; *Environmetrics* 5(1994) 111-126.
43. Paatero P., Hopke P.K.; "Discarding or downweighting high noise variables in factor analytic models"; *Analytica Chimica Acta* 490(2003) 277-289.

44. Kim E., Hopke P.K., Qin Y.; Estimation of organic carbon blank values and error structures of the speciation trends network data for source apportionment", *Journal of Air and Waste Management Association* 55(2005) 1190-1199.
45. Hopke P.K., Ito K., Mar T., Christiansen W.F., Eatough D.J., Henry R.C. et al.; "PM source apportionment and health effects: Intercomparison of source apportionment results", *Journal of Exposure Science and Environmental Epidemiology*, 16(2006) 275-286.
46. Mazzei F., Alessandro AD, Lucarelli F, Nava S, Prati P, Valli G, Vecchi R (2006) Characterization of particulate matter sources in an urban environment, *Sci Total Environ* 401:81-89, doi:10.1016/j.scitotenv.2008.03.008.
47. Chuianta W., Hopke P.K., Paatero P. 2000. Investigation of sources of atmospheric aerosol urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmos. Environ.* 34, 3319-3329.
48. Sillanpaa M., Hillamo R., Saarikoski S., Frey A., Pennanen A., Makkonen U., Spolnik Z., Van grieken R., Branis M., Brunekreef B., Chalbot MC, Kuhlbusch T., Sunyer J., Kerminen VM., Kulmala M., Salonen RO. 2006. Chemical composition and mass closure of particulate matter at six urban sites in Europe. *Atmos Environ* 40, 212-223.
49. Hueglin C., Gehrig R., Baltensperger U., Gysel M., Menn C., Vonmont H., 2005. Chemical characterization of PM2.5, PM10 and coarse particles at urban, near city and rural sites in Switzerland. *Atmos Environ.* 39, 637-665.
50. Perez N., Pey J., Querol X., Alastuey A., Lopez JM., Viana M., 2008. Partitioning of major and trace components in PM10-PM2.5-Pm1 at an urban site in southern Europe. *Atmos Environ.* 42, 1677-1691.
51. Baccini M., Biggeri A., Grillo P., Consonni D., Bertazzi P.A. Health impact assessment of fine particle pollution at regional level. *American Journal of Epidemiology*, 2011, 1-10. DOI: 10.1093/aje/kwr256.

## 5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo – badawczych

Po uzyskaniu stopnia doktora w 1991 roku realizowałam projekt badawczy Komitetu Badań Naukowych, którego byłam kierownikiem i zarazem głównym wykonawcą. Tematyka była związana z moją dotychczasową działalnością. Projekt zatytułowany "Szkła halogenkowe dla optoelektroniki i elektroniki" obejmował opracowanie technologii otrzymywania szkieł fluoro-cyrkonowych modyfikowanych azotem, określeniu wpływu azotu na strukturę szkieł fluoro-cyrkonowych oraz ich właściwości chemiczne, fizyczne i optyczne. W wyniku realizacji prac związanych z projektem ukazały się liczne publikacje naukowe [IIA2, IIA3, IIE4, IIE5, IIE6]. Były to prace nowatorskie, jedyne w Polsce opracowane składy szkieł halogenkowych oraz halogenkowych modyfikowanych azotem. W tym czasie byłam też współautorem jednego patentu [IIC1].

We wrześniu 1995 podjęłam pracę na Wydziale Fizyki Jądrowej Akademii Górniczo-Hutniczej w związku z tym zmieniłam również moje zainteresowania badawcze. Dotyczyły one badań materiałów środowiskowych. Moim głównym narzędziem pracy był i nadal jest spektrometr fluorescencji rentgenowskiej z dyspersją energii. Zajmowałam się preparatyką próbek środowiskowych (torfów, gleb, sedimentów) dla celów analizy pierwiastkowej metodą fluorescencji rentgenowskiej. Przeprowadzałam analizy składu pierwiastkowego materiałów środowiskowych wraz z optymalizowaniem warunków pracy

spektrometru. W tym czasie ukazały się prace naukowo badawcze [IIA5, IIA6, IIA8, IIE7, IIE8, IIE9]. Pod kierownictwem Profesor Barbary Hołyńskiej realizowaliśmy projekty współpracy dwustronnej Polska - Austria; ze strony Polskiej Akademia Górniczo-Hutnicza, ze strony Austriackiej Uniwersytet Wiedeński. Próbki torfów pobierano w Polsce i Austrii w pobliżu drogi szybkiego ruchu i badano wpływ na zawartość Pb i Br [IIA8]. Przeprowadzono specjację chemiczną metali ciężkich w torfie [IIA6]. Do analizy pierwiastkowej metoda (TXRF) całkowitego odbicia promieniowania rentgenowskiego została zastosowana. Pobrane rdzenie torfu podzielono na warstwy, dla każdej warstwy przeprowadzono analizę składu pierwiastkowego metoda fluorescencji rentgenowskiej. Wystąpiły korelacje pomiędzy warstwą a czasem, sekcje z różnych warstw były wskaźnikiem depozycji różnych metali zarówno pochodzenia naturalnego jak i antropogenicznego. Potem przeprowadzono datowanie za pomocą  $^{210}\text{Pb}$ .

W późniejszym okresie badania moje dotyczyły zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Podczas mojego pobytu na stażu postdoc w Centrum Analiz Mikro- i Śladowych na Uniwersytecie w Antwerpii, Belgia powstały trzy prace naukowe [IIA9, IIA10, IIA11 oraz raporty [IIF1, IIF2]. Pierwsze prace obejmowały prace testowe spektrometru MiniPal dla celów analizy zanieczyszczeń pyłowych powietrza. Kolejne prace zawierały wyniki analiz składu pierwiastkowego zanieczyszczeń pyłowych powietrza wraz z szerszą ich charakterystyką pobieranych w Antwerpii w latach 2000-2002. Kolejny etap moich prac dotyczył badań realizowanych w ramach współpracy dwustronnej Polska-Belgia w latach 2004-2006. Ze strony Polskiej uczestniczyły Akademia Górniczo-Hutnicza i Instytut Katalizy i Fizykochemii Powierzchni PAN w Krakowie, ze strony Belgijskiej Uniwersytet w Antwerpii. W ramach tej współpracy przeprowadziliśmy kompleksowe badania zanieczyszczeń powietrza w dwóch wybranych kościołach: jeden drewniany w Szalowej drugi murowany Świętej Katarzyny w Krakowie. Kościoły te wyposażone były w ten sam nowoczesny system do ogrzewania kościoła zimą. Mianowicie radiatory podczerwieni. Sprawdzane były także reakcje drewna na włączenie systemu ogrzewania w drewnianym kościele w Szalowej. Dodatkowo przeprowadzono analizę transportu powietrza pomiędzy wnętrzem kościołów i na zewnątrz jak i wewnątrz. Podczas realizacji tych zadań ukazały się następujące prace [IIA12, IIA13, IIA14, IIA15, IIA16, IIE11]. Jednymi z ciekawszych badań były prace realizowane w Muzeum Zamku Królewskiego na Wawelu w Krakowie w latach 2006 i 2010. Przeprowadzono kampanie zimową i letnią pobierania próbek zanieczyszczeń powietrza w 2006 roku. Poddano je analizie pierwiastkowej. Za pomocą impaktora Bernera pobrano też próbki celem analizy składu poszczególnych ziaren na mikroskopie transmisyjnym XRF. Metodami statystycznymi

szacowano pochodzenie zanieczyszczeń powietrza. Prace były prowadzone we współpracy z konserwatorem dzieł sztuki, który na bazie przygotowanego przez nas raportu przedstawił zalecenia dla muzeum. Po wprowadzonych modyfikacjach dyrekcja muzeum poprosiła nas o powtórzenie badań. Co miało miejsce w 2010. Ponownie przeprowadzono kampanie letnią i zimową pobierania próbek, tym razem PM10, PM2.5 i PM1 oraz za pomocą Impaktora Bernera. Podobnie wykonane analizy potwierdziły, że przeprowadzone modyfikacje w muzeum przyczyniły się do poprawy warunków przechowywania eksponatów. W tej kwestii ukazały się następujące prace [ IIA17, IIA18, IIA19, IIA21, IIE16, IIE19, IIF3, IIF5]. Opublikowane prace z zakresu badań na Wawelu były wzięte pod uwagę przez Wydział Fizyki i Informatyki Stosowanej, AGH w celu ubiegania się o kategorię A+ ze skutkiem pozytywnym.

Podczas realizacji projektu prowadzonego przez Instytut Chemii i Techniki Jądrowej w Warszawie w ramach którego do mnie należało przeprowadzenie badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza w Otwocku i Świdrze w Województwie Mazowieckim ukazały się prace [IIE13, IIE17, IIE18, IIF4].

Realizacja projektów regionalnych MAEA z siedzibą w Wiedniu zaowocowała pracami umieszczonymi w dorobku habilitacyjnym [IB3- IB10] oraz pozostałymi artykułami [IIA22, IIA24, IIE20, IIE21, IIE24].

Poza tym metodę fluorescencji wykorzystuję do badania składu pierwiastkowego innych materiałów takich jak archeologiczne szkła, hematyty. Prace te realizowałam i nadal realizuję w ramach współpracy z Wydziałem Archeologii, Uniwersytetu Rzeszowskiego. Współpraca zaowocowała pracami [IIE12, IIE14]. W zakresie badań zanieczyszczeń pyłowych powietrza współpracuję z Politechniką Wrocławską [IIA22, IIA24, IIE20, IIE21] oraz z Wydziałem Paliw i Energetyki, Akademii Górniczo-Hutniczej [IIA23, IIA26, IIE22, IIE23], a także Uniwersytetem Jagiellońskim i Uniwersytetem Pedagogicznym w Krakowie [IIE25].

Podsumowując wyniki mojej działalności naukowej w okresie po uzyskaniu stopnia doktora w 1991 roku, jestem współautorem jednego patentu oraz autorem lub współautorem 60 publikacji recenzowanych, w tym 42 znajdujących się w bazie Journal Citation Reports (JCR). Sumaryczny impact factor wynosi 63,367 (wszystkie publikacje), a ilość wszystkich cytowań 305. Liczba cytowani bez auto-cytowań 265. Uczestniczyłam w 9 projektach badawczych, z których w 7 byłam kierownikiem lub koordynatorem. Kilkakrotnie otrzymałam nagrody Rektora AGH za działalność naukową i dydaktyczną.